

MONATSHEFTE
FÜR
C H E M I E

UND
VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

XXXVI. BAND

JAHRGANG 1915

WIEN, 1915.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,
K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHANDLER,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MONATSHFTE

CHEMIE

VERWANDTE THEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

XXXVI. BAND

JAHRGANG 1915

WIEN 1915

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOCH- UND STAATSBUCHHANDLUNG

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER

VERLAGER DER K. U. K. HOCH- UND STAATSBUCHHANDLUNG
K. U. K. HOCH- UND STAATSBUCHHANDLUNG

Chemical Lib.

MONATSHEFTE

FÜR

GENERAL LIBRARY

JUN 30 1915
UNIV. OF MICH.

C H E M I E

UND

VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XXXVI. BAND. I. HEFT.

JÄNNER 1915.

(AUSGEGEBEN AM 12. FEBRUAR 1915.)

(MIT 6 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1915.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT.

	Seite
Späth Ernst , Neue Synthesen von Aldehyden. (I. Mitteilung)	1
Kailan A. , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LX. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 9. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf wässrige Fumar- und Maleinsäurelösungen	13
Späth Ernst , Zur Bildung von Anhydriden der Monoester der ω , ω -Glykole aus Aldehyden	29
Hevesy G., v. und Paneth F. , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXVII. Zur Elektrochemie des Poloniums. (Mit 1 Textfigur)	45
Hönigschmid O. , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LVI. Revision des Atomgewichtes des Urans. (Mit 1 Textfigur) .	51
Hevesy G., v. und Paneth F. , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXVI. Zur Frage der isotropen Elemente. (Mit 4 Textfiguren).	75
Philippi E. und Spenner E. , Dibromdinitromethan als Nebenprodukt bei der Darstellung von Acrylsäureester	95
— und Spenner E. , Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak und Harnstoff auf Ester ungesättigter Säuren. (III. Mitteilung) .	97

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Ehrlich V. und Russ F.**, Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon. (II. Mitteilung.)
- Eckert A. und Steiner K.**, Chlorierungen zyklischer Ketone mit Antimonpentachlorid.
- Fuchs W.**, Über Bromierung aromatischer Amine.
- Lugner K.**, Über die Kondensation von Terephtalaldehyd mit 2,3-Oxy-naphtoesäuremethylester.
- Berlitzer H.**, Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf *o*- und *p*-Kresotinsäuremethylester.
- Hönigschmid O. und Horovitz St.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXIII. Über das Atomgewicht des »Uranbleis«.
- Paneth F.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXIV. Über Absorbierung und Fällung der Radioelemente.

Inhalt

	Seite
Inhalt	III
Druckfehler und Berichtigungen	VII
Späth Ernst , Neue Synthesen von Aldehyden. (I. Mitteilung)	1
Kailan A. , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LX. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 9. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf wässrige Fumar- und Maleinsäurelösungen	13
Späth Ernst , Zur Bildung von Anhydriden der Monoester der ω , ω -Glykole aus Aldehyden	29
Hevesy G., v. und Paneth F. , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXVII. Zur Elektrochemie des Poloniums. (Mit 1 Textfigur)	45
Hönigschmid O. , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LVI. Revision des Atomgewichtes des Urans. (Mit 1 Textfigur)	51
Hevesy G., v. und Paneth F. , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXVI. Zur Frage der isotopen Elemente. (Mit 4 Textfiguren)	75
Philippi E. und Spenner E. , Dibromdinitromethan als Nebenprodukt bei der Darstellung von Acrylsäureester	95
— und Spenner E. , Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak und Harnstoff auf Ester ungesättigter Säuren. (III. Mitteilung)	97
Fuchs W. , Über Bromierung aromatischer Amine	113
Lugner K. , Über die Kondensation von Terephthalaldehyd mit 2, 3-Oxy-naphtoesäuremethylester	143
Bamberger M. und Weissenberger G. , Über die Radioaktivität von Mineralien. I. Pyromorphite. (Vorläufige Mitteilung)	169
Eckert A. und Steiner K. , Chlorierungen zyklischer Ketone mit Antimonpentachlorid	175
Berlitzer H. , Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf <i>o</i> - und <i>p</i> -Kresotinsäuremethylester	191

INHALT.

	Seite
Späth Ernst , Neue Synthesen von Aldehyden. (I. Mitteilung)	1
Kailan A. , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LX. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 9. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf wässrige Fumar- und Maleinsäurelösungen	13
Späth Ernst , Zur Bildung von Anhydriden der Monoester der ω , ω -Glykole aus Aldehyden	29
Hevesy G., v. und Paneth F. , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXVII. Zur Elektrochemie des Poloniums. (Mit 1 Textfigur)	45
Hönigschmid O. , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LVI. Revision des Atomgewichtes des Urans. (Mit 1 Textfigur) .	51
Hevesy G., v. und Paneth F. , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXVI. Zur Frage der isotropen Elemente. (Mit 4 Textfiguren).	75
Philippi E. und Spenner E. , Dibromdinitromethan als Nebenprodukt bei der Darstellung von Acrylsäureester	95
— und Spenner E. , Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak und Harnstoff auf Ester ungesättigter Säuren. (III. Mitteilung) .	97

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Ehrlich V. und Russ F.**, Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon. (II. Mitteilung.)
- Eckert A. und Steiner K.**, Chlorierungen zyklischer Ketone mit Antimonpentachlorid.
- Fuchs W.**, Über Bromierung aromatischer Amine.
- Lugner K.**, Über die Kondensation von Terephthalaldehyd mit 2,3-Oxy-naphtoesäuremethylester.
- Berlitzer H.**, Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf *o*- und *p*-Kresotinsäuremethylester.
- Hönigschmid O. und Horovitz St.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXIII. Über das Atomgewicht des »Uranbleis«.
- Paneth F.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXIV. Über Absorbierung und Fällung der Radioelemente.

Inhalt

	Seite
Inhalt	III
Druckfehler und Berichtigungen	VII
Späth Ernst , Neue Synthesen von Aldehyden. (I. Mitteilung).	1
Kailan A. , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LX. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 9. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf wässrige Fumar- und Maleinsäurelösungen	13
Späth Ernst , Zur Bildung von Anhydriden der Monoester der ω , ω -Glykole aus Aldehyden	29
Hevesy G., v. und Paneth F. , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXVII. Zur Elektrochemie des Poloniums. (Mit 1 Textfigur)	45
Hönigschmid O. , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LVI. Revision des Atomgewichtes des Urans. (Mit 1 Textfigur)	51
Hevesy G., v. und Paneth F. , Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXVI. Zur Frage der isotopen Elemente. (Mit 4 Textfiguren)	75
Philippi E. und Spenner E. , Dibromdinitromethan als Nebenprodukt bei der Darstellung von Acrylsäureester	95
— und Spenner E. , Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak und Harnstoff auf Ester ungesättigter Säuren. (III. Mitteilung)	97
Fuchs W. , Über Bromierung aromatischer Amine	113
Lugner K. , Über die Kondensation von Terephthalaldehyd mit 2, 3-Oxy-naphtoesäuremethylester	143
Bamberger M. und Weissenberger G. , Über die Radioaktivität von Mineralien. I. Pyromorphite. (Vorläufige Mitteilung)	169
Eckert A. und Steiner K. , Chlorierungen zyklischer Ketone mit Antimonpentachlorid	175
Berlitzer H. , Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf <i>o</i> - und <i>p</i> -Kresotinsäuremethylester	191

IV

	Seite
Skrabal A. und Weberitsch S. R., Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. IX. Die Kinetik der Bromat-Bromidreaktion . . .	211
Skrabal A. und Weberitsch S. R., Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. X. Die Kinetik der Bromatbildung aus Brom. . .	237
Lindner J., Das Convallarin. I. (Vorläufige Mitteilung) . . .	257
Eckert A. und Steiner K., Versuche über die Perhalogenierung des Anthrachinons . . .	269
Klimont J. und Mayer K., Über die Bestandteile tierischer Fette . . .	281
Hradecky K., Notiz über die Löslichkeit des Palladiums in Selensäure und über Palladoselenat . . .	289
Hemmelmayr F., v., Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Abspaltung von Kohlendioxyd aus Dioxybenzoesäuren . . .	299
Paneth F., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXIV. Über Adsorbierung und Fällung der Radioelemente . . .	303
Ehrlich V. und Russ F., Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon. (II. Mitteilung.) (Mit 7 Textfiguren) . . .	317
Hönigschmid O. und Horovitz St., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXIII. Über das Atomgewicht des »Uranbleis«. (Mit 2 Tafeln) . . .	355
Donau J., Notizen zur quantitativen Mikrogewichtsanalyse. (Mit 9 Textfiguren) . . .	381
Georgievics G., v., Studien über Adsorption in Lösungen. VIII. Abhandlung: Der Verteilungssatz. (Mit 1 Textfigur) . . .	391
Emich F., Ein Beitrag zur quantitativen Mikroanalyse. (Mit 9 Textfiguren) . . .	407
Hevesy G., v., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXV. Über den Austausch der Atome zwischen festen und flüssigen Phasen . . .	441
Kurtenacker A., Kinetik der Bromat-Nitritreaktion. (Nachtrag) . . .	451
Jolles A., Über ein neues Indoxylderivat . . .	457
Wegscheider R., Zur Theorie der Stufenreaktion, insbesondere bei der Bildung und Verseifung der Dicarbonsäureester . . .	471
Eckert A. und Hofmann A., Zur Kenntnis des Dianthryls. Dritte Mitteilung über Zweikernchinone . . .	497
Amann W., v., Über Phtaläthylestersäure. (Mit 1 Textfigur) . . .	505
Brunner K., Eine neue Darstellungsweise von Triazolen . . .	509
Gödrich P., Beiträge zur Chemie der Asphalte mit besonderer Berücksichtigung ihrer photochemischen Eigenschaften . . .	535

Wegscheider R. und Amann W., v., Über Esterverseifung durch Alkalien, insbesondere bei den Äthylestern der Phtalsäure. (Mit 1 Textfigur)	549
Zellner J., Zur Chemie der höheren Pilze. XI. Mitteilung: Über <i>Lactarius scrobiculatus</i> Scop., <i>Hydnum ferrugineum</i> Fr., <i>Hydnum imbricatum</i> L. und <i>Polyporus applanatus</i> Wallr. (Mit 4 Textfiguren)	611
Wegscheider R. und Amann W., v., Kinetik der in Lösungen der Phtalsäure und ihrer Ester in weingeistigem Chlorwasserstoff auftretenden Reaktionen. (Mit 1 Textfigur)	633
Meyer H., Reaktionen in energiereichen Lösungsmitteln. I. Mitteilung: Über den direkten Ersatz von Sulfogruppen durch Chlor . . .	719
— Reaktionen in energiereichen Lösungsmitteln. II. Mitteilung: Über den direkten Ersatz von Nitrogruppen durch Chlor und über ein neues Chlorierungsverfahren	723
— und Beck E., Ritter v., Über das symmetrische Triaminopyridin	731
Hopfgartner K., Die Überführungszahl des Ferriions in Ferrichloridlösungen. (Mit 1 Textfigur).	751
Georgievics G., v., Über eine neue Form und Grundlage des Verdünnungsgesetzes der Elektrolyte	771
Hevesy G., v. und Paneth F., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 76. Über galvanische Ketten aus Blei-Isotopen .	795
Hofmann A., Zur Kenntnis der substituierten Benzoylbenzoesäuren . .	805
Steiner K., Einige Chlorierungsversuche mit Antimonpentachlorid. (Vorläufige Mitteilung)	825
Stepniczka-Marinković A., Über die Überführungszahl des Ferroions in Ferrochloridlösungen. (Mit 2 Textfiguren)	831
Lawson R. W., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. 80. Über die Existenz einer Polonium-Wasserstoffverbindung. (Mit 2 Textfiguren)	845
Kirpal A. und Bühn Th., Methoxylbestimmung schwefelhaltiger Verbindungen. (Mit 1 Textfigur)	853
Kornfeld G., Über Hydrate in Lösung. (Mit 1 Textfigur)	865
Plattner J., Über Verselfungsprodukte des dimolekularen Isovalerylcyanids und eine neue Darstellung der Isobutyltartronsäure . .	899
Kremann R., Wischo F. und Paul R., Die Chlumsky'sche Lösung im Lichte der Phasenlehre. (Mit 3 Textfiguren)	911
— und Borjanovics V., Beiträge zur Kenntnis der Polyjodide. III. Mitteilung: Untersuchung des Systems $\text{CuJ}-\text{J}_2$. (Mit 1 Textfigur) .	923

	Seite
Miller W., Dibutylamid und Dipropyltriazol mit seinen Salzen. (Ein neuer Weg zu ihrer Darstellung)	929
Kornfeld G., Zur Frage der Geschwindigkeit von Ionenreaktionen . .	941
Register:	
Autorenregister	947
Sachregister	953
Literaturberichtigungen und -ergänzungen	1029
Formelregister	1035

Druckfehler und Berichtigungen

für den XXXVI. Band der Monatshefte für Chemie (1915)

- | | | | |
|-------|---------------------------|---|---|
| Seite | 3, Zeile 9 von oben | lies: Alkyl- | statt Alkyl |
| > | 4, Fußnote 2 | > 2 P. Freundler.. | > P. Freundler ... |
| > | 10, Zeile 2 von unten | > 1-[<i>o,p</i> -Dimethyl-phenyl] | statt 1-[<i>v.,p</i> -Dimethyl-phenyl] |
| > | 59, > 9 > oben | > gefülltes | statt gefälltes |
| > | 60, > 8 > > | > Ausbauchung | > Ausbuchtung |
| > | 83, > 7 > unten | > isotopen | > isotropen |
| > | 91, > 4 > oben | > näher steht | > näher, steht |
| > | 91, > 1 > unten | > ist: | > ist. |
| > | 101, > 9 > > | > Phenylpropiolsäureester | statt Phenylpropiolsäureester |
| > | 101, > 4 > > | > Phenylpropiolsäureamid | > Phenylpropiolsäureamid |
| > | 102, > 14 > > | > und weiter lies jedesmal Phenylpropiol.... | statt Phenylpropiol.... |
| > | 145, > 14 und 15 von oben | lies: entbehrlich | statt unentbehrlich |
| > | 160, > 3 von oben | lies: $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{N}=\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_{10}$ | |
| | | statt $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{N}=\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_{10}$ | |
| > | 161, > 8 > unten | (in den Überschriften) lies: ... benzyl-2-oxy-naphtoe... statt ... -benzyl)-oxynaphtoe... | |
| > | 166, > 1 > oben | | |
| > | 193, > 2 > > | lies: dem | statt den |
| > | 193, > 3 > > | > der | > den |
| > | 193, > 9 > unten | > konzentrierter | > konzentriertem |
| > | 199, > 6 > > | > Pyridin | > Piridin |
| > | 206, > 3 > oben | > Siedepunkte | > Schmelzpunkte |
| > | 259, > 15 > > | > eine | > einer |

	Seite
Miller W., Dibutyramid und Dipropyltriazol mit seinen Salzen. (Ein neuer Weg zu ihrer Darstellung)	929
Kornfeld G., Zur Frage der Geschwindigkeit von Ionenreaktionen . .	941
Register:	
Autorenregister	947
Sachregister	953
Literaturberichtigungen und -ergänzungen	1029
Formelregister	1035

Druckfehler und Berichtigungen

für den XXXVI. Band der Monatshefte für Chemie (1915)

- | | | | |
|-------|---------------------------|---|---|
| Seite | 3, Zeile 9 von oben | lies: Alkyl- | statt Alkyl |
| » | 4, Fußnote 2 | » 2 P. Freundler.. | » P. Freundler ... |
| » | 10, Zeile 2 von unten | » 1-[<i>o,p</i> -Dimethyl-phenyl] | statt 1-[<i>v.,p</i> -Dimethyl-phenyl] |
| » | 59, » 9 » oben | » gefülltes | statt gefälltes |
| » | 60, » 8 » » | » Ausbauchung | » Ausbuchtung |
| » | 83, » 7 » unten | » isotopen | » isotropen |
| » | 91, » 4 » oben | » näher steht | » näher, steht |
| » | 91, » 1 » unten | » ist: | » ist. |
| » | 101, » 9 » » | » Phenylpropiolsäureester | statt Phenylpropiolsäureester |
| » | 101, » 4 » » | » Phenylpropiolsäureamid | » Phenylpropiolsäureamid |
| » | 102, » 14 » » | » und weiter lies jedesmal Phenylpropiol.... | statt Phenylpropiol.... |
| » | 145, » 14 und 15 von oben | lies: entbehrlich | statt unentbehrlich |
| » | 160, » 3 von oben | lies: $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{N}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_{10}$ | statt $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{N}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_{10}$ |
| » | 161, » 8 » unten | } (in den Überschriften) lies: ... benzyl)-2-oxy-naphtoe... statt ... -benzyl)-oxynaphtoe... | |
| » | 166, » 1 » oben | | |
| » | 193, » 2 » » | lies: dem | statt den |
| » | 193, » 3 » » | » der | » den |
| » | 193, » 9 » unten | » konzentrierter | » konzentriertem |
| » | 199, » 6 » » | » Pyridin | » Piridin |
| » | 206, » 3 » oben | » Siedepunkte | » Schmelzpunkte |
| » | 259, » 15 » » | » eine | » einer |

VIII

Seite 318, Zeile 2 von unten lies: röhren

statt löhren

362, 6 oben die die

» 529, » 3 » » » Acetylsemicarbazid » Azetylsemi-
carbazid

739, 14 unten $\alpha\alpha'$ -Dichlor- γ -.... $\alpha\alpha'$ -Dichlor- γ -..

• 924, • 13 • • in der Tabelle, Spalte 2 von rechts lies:
114·5 statt 134·5

929, 71 oben lies: 29. April 28. April

Neue Synthesen von Aldehyden

(I. Mitteilung)

von

Ernst Späth.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

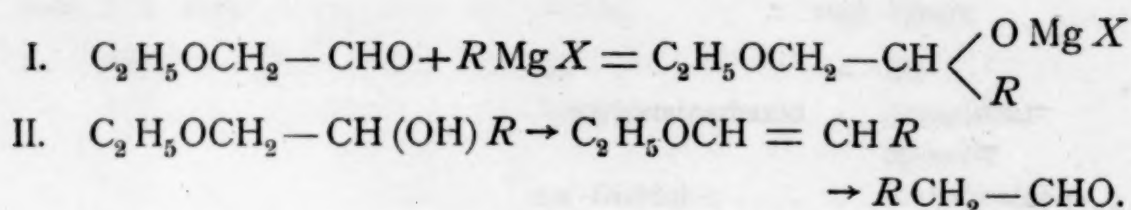
(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

Allgemeines.

Gelegentlich von Versuchen zur Aufklärung des eigenartigen Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung von Cyankalium auf Phenylacetaldehyd¹ versuchte ich diese Umsetzung auch an substituierten Phenylacetaldehyden und ähnlichen derartigen Verbindungen durchzuführen. Bei der Synthese dieser Stoffe stieß ich jedoch auf bedeutende Schwierigkeiten, da ein Teil der bekannten Darstellungsmethoden überhaupt versagte oder von zu schwer herstellbaren Materialien ausging, ein anderer Teil dagegen schlechte Ausbeuten lieferte. Ich war deshalb genötigt, neue Wege zu diesen Verbindungen aufzusuchen und nach manchen Mißerfolgen, die indes wieder zu anderen Tatsachen führten, fand ich mehrere Synthesen, über deren eine ich im folgenden berichte.

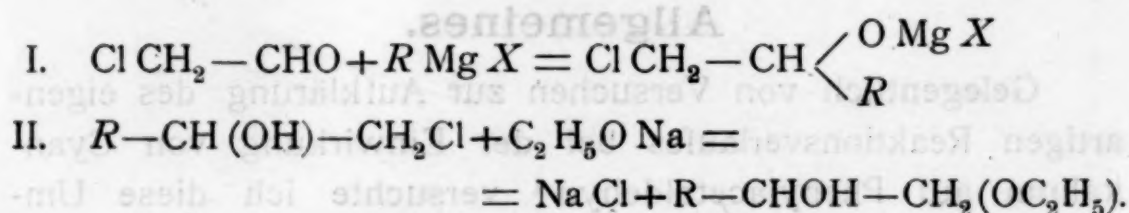
Der leitende Gedanke der ersten Versuche war, den aus Äthoxyacetaldehyd und einem Alkyl(Aryl)magnesiumhaloid gewonnenen Glykoläther zu verseifen und so über den wahrscheinlich intermediär gebildeten Vinyläther zum Aldehyd zu gelangen.

¹ Ernst Späth, Monatshefte für Chemie, 33, 1029 (1912).

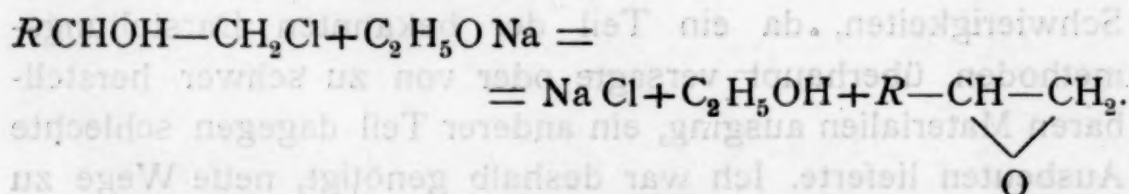


Diese Methode müßte sowohl zu Aldehyden mit gerader als auch verzweigter Kette führen, während nach Béhal und Sommelet¹ aus Äthoxyessigester, ferner R. Stoermer² aus Phenoxy- und Äthoxyessigester nur solche mit verzweigter Kette erhalten werden können. Diese Synthese scheiterte jedoch an den bisher nicht überwundenen Schwierigkeiten der Herstellung des Äthoxyacetaldehyds.³

Weiter versuchte ich den leichter erhältlichen Chloracetaldehyd mit Alkyl(Aryl)magnesiumhaloiden zur Reaktion zu bringen und das gebildete Chlorhydrin in den gesuchten, für die Aldehyddarstellung geeigneten Glykoläther zu überführen.



Auch diese Methode erwies sich als unrationell, da zum größeren Teil folgende Umsetzung eintritt:



Die glatte Überführung dieser Oxyde in die Aldehyde ist noch nicht völlig gelungen.

Indes hatte ich festgestellt,⁴ daß fast alle ätherartigen Verbindungen durch Alkylmagnesiumhaloide gespalten werden

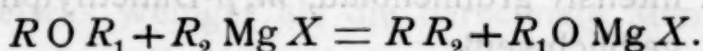
¹ Béhal und Sommelet, Bull. [3], 31, 290 (1904).

² R. Stoermer, Ber. Deutsch. chem. Ges., 39, 2288 (1906).

³ Siehe auch Klüger, Monatshefte für Chemie, 26, 879 (1905) und B. Eissler und A. Pollak, Monatshefte für Chemie, 27, 1132 (1906).

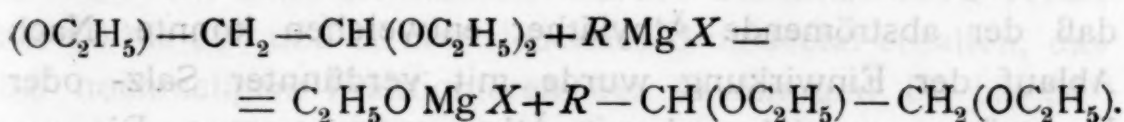
⁴ Abhandlungen der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, 1913.

und daß manche Äther mittels dieser Reaktion Ersatz eines Alkoxyls gegen Alkyl(Aryl) erfahren.

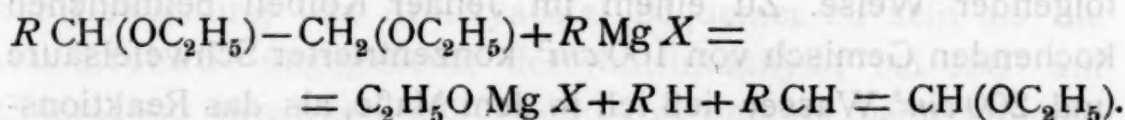


Ich konnte nun auch vor einiger Zeit zeigen,¹ daß bei Acetalen durch Alkyl(Aryl)magnesiumhaloide Ersatz eines Alkoxyls gegen Alkyl(Aryl) erzielt wird. Daher war zu erwarten, daß Äthoxyacetal eine ähnliche Umsetzung geben und so zu einer geeigneten Aldehydsynthese führen werde.

In der Tat ergab sich, daß beim Einwirken von Alkyl(Aryl)magnesiumhaloiden auf Äthoxyacetal, das sich als ein leicht herstellbarer Körper erwies, folgende Reaktion eintritt:



Nebenbei entstehen nach folgender Umsetzung Vinyläther:



Erhitzt man diese Äther mit verdünnter Schwefelsäure, so werden sie über den unbeständigen Vinylalkohol zum Aldehyd verseift.

Damit ist eine nicht unbequeme Synthese von Aldehyden der Formel RCH_2-CHO ermöglicht und es wird im folgenden gezeigt, daß selbst sehr empfindliche Aldehyde auf diese Weise gewonnen werden können.

Die hierbei dargestellten substituierten Phenylacetaldehyde sind sehr angenehm riechende Substanzen, welche verdienen würden, als Riechstoffe angewendet zu werden. Indes sind sie gegen Säuren und Alkalien überaus empfindlich und erstarren bei längerem Aufbewahren zu glasigen Substanzen.

Einige der bereiteten Alkylmagnesiumhaloide sind dadurch ausgezeichnet, daß sie infolge der beim Aufblasen von Luft

¹ Monatshefte für Chemie, 35, 330 (1914).

oder Sauerstoff erfolgten Autoxydation wundervolle Lumineszenzerscheinungen geben. So leuchtet *p*-Chlorphenylmagnesiumbromid intensiv grünlichblau, *m,p*-Dimethylphenylmagnesiumbromid gelblichweiß.

Experimentelles.

Die Alkylmagnesiumhaloide wurden mit den von mir früher empfohlenen Vorsichtsmaßregeln hergestellt.¹ Die Einwirkung des Äthoxyacetals auf die Grignard'sche Verbindung geschah in einem Jenaer Kolben, der in ein leicht längere Zeit konstant heiß bleibendes Metallbad eintauchte. Der aufgesetzte Kühler war mit ruhendem Wasser gefüllt, so daß der abströmende Äthyläther entweichen konnte. Nach Ablauf der Einwirkung wurde mit verdünnter Salz- oder Essigsäure zersetzt und mit Äther aufgenommen. Die getrocknete Lösung wurde im Vakuum destilliert. Die Verseifung der Äther geschah, wenn nicht anders vermerkt, in folgender Weise. Zu einem im Jenaer Kolben befindlichen kochenden Gemisch von 100 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 200 cm³ Wasser ließ ich in dem Maße, als das Reaktionsgemisch mit dem Wasserdampf durch den angesetzten Kühler abströmte, den Glykoläther zutropfen und sorgte dafür, daß die Schwefelsäure stets gleiche Konzentration hatte. Die Abscheidung des Aldehyds aus dem mit Äther aufgenommenen Destillat geschah durch Natriumbisulfit.

Äthoxyacetal.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Äthoxyacetal wurde Bromacetal verwendet, das nach der guten Methode von P. Freundler und Ledru² bequem gewonnen werden kann.

Ich verwendete folgendes etwas vereinfachtes Verfahren.

200 g Paraldehyd wurden in einen dickwandigen Becher gegeben, in dem sich eine mit Wasser beschickte Kühlschlange

¹ Ernst Späth, Monatshefte für Chemie, 34, 1972 (1913).

P. Freundler und Ledru, C. r. de l'Acad., 140, 794 (1905).

befand. Während ein Elektromotor für Durchmischung sorgte, ließ ich in dem Maße, als Umsetzung eintrat, 1 *kg* technisches Brom, d. i. etwas weniger als die berechnete Menge, allmählich hinzutropfen. Das Gemisch wurde gegen Ende dickflüssiger, was vielleicht durch die Bildung der Verbindung $\text{BrCH}_2\text{—CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$ erklärt werden könnte. Bei einer Temperatur von $+10^\circ$ des Wasserleitungswassers stieg die des Reaktionsgemisches bei gut geleiteter Operation nie über $+13^\circ$. Nachdem alles Brom gebunden war, wurde in 3 *l* absoluten Äthylalkohol gegossen und 12 Stunden stehen gelassen. Die weitere Behandlung geschah nach P. Freundler und Ledru. Beim Destillieren wurden zunächst 400 *g* rohes, bei 60 bis 68° und 10 *mm* siedendes Bromacetal erhalten, das bei nochmaligem Fraktionieren bei 11 *mm* und 62 bis 64° überging.

Da die Umsetzung des Bromacetals mit Natriumäthylat schon bei 100° eine vollständige ist, scheint mir diese Methode zur Gewinnung von Äthoxyacetal bequemer zu sein als die von Lieben¹ angegebene, der Natriumäthylat bei 150° auf Chloracetal einwirken ließ. Auch ist es unnötig, beim Arbeiten mit Bromacetal auf 160° zu erhöhen, wie Pinner² angibt.

40 *g* Natrium wurden in 500 *cm*³ absolutem Äthylalkohol gelöst und 120 *cm*³ Äthylalkohol unter beständigem Umschwenken des Kolbens abdestilliert. Zum erkalteten Gemisch wurden 300 *g* Bromacetal gegeben und nach Ablauf der ersten Einwirkung 24 Stunden am Wasserbad erhitzt. Dann wurde in Wasser gegossen und mehrmals ausgeäthert. Die entwässerte ätherische Lösung wurde im Vakuum destilliert. 170 *g* gingen bei 58 bis 63° und 10 *mm* über. Diese Fraktion wurde 2 Stunden mit Natrium am Rückflußkühler gekocht und von neuem destilliert, wobei fast alles bei 57 bis 58° und 11 *mm* überging.

¹ Lieben, Ann. d. Chem., 146, 196 (1868).

² Pinner, Ber., 5, 150 (1872).

Phenylacetaldehyd.

Aus Phenylmagnesiumbromid und Äthoxyacetal entsteht, wie ich vor einiger Zeit beschrieb,¹ 1-Phenyl, 1, 2-Diäthoxyäthan in einer Ausbeute von 40%. Beim Wiederholen dieses Versuches in etwas größerem Maßstab erhielt ich außerdem noch Phenylvinyläthyläther, der bei 10 mm und 98 bis 99° siedet.

Auch Jodbenzol ist für diese Umsetzungen geeignet. So bekam ich aus 1.22 g Magnesium, 10.2 g Jodbenzol und 8.1 g Äthoxyacetal 5.47 g des bei 10 mm und 100 bis 110° siedenden Äthergemisches.

Beide Äther, sowohl der Diäthyläther des 1-Phenyl, 1, 2-Dioxyäthans als auch der Phenylvinyläther sind zur Aldehydgewinnung geeignet. Dies ist insofern von Bedeutung, als die Verbindungen nahe aneinander siedend und kaum völlig getrennt werden können. Das durch Verseifen dieser Äther erhaltene Gemisch von unverändertem Äther und Aldehyd wurde mittels Natriumbisulfit vom Aldehyd befreit und von neuem der Verseifung unterworfen. Die von mehreren solchen Operationen gesammelten Bisulfitverbindungen wurden in wässriger Suspension in einen Kolben gegeben, Dampf durchgeblasen und im Maße, als der Aldehyd abdestillierte, langsam die berechnete Menge Sodalösung tropfenweise hinzugegeben. Bei der Zersetzung der später erhaltenen Bisulfitverbindungen wurde stets in gleicher Weise vorgegangen.

Der so gewonnene, bei 84 bis 86° und 10 mm siedende Phenylacetaldehyd zeigte alle Eigenschaften dieser Verbindung und gab auch das bei 93° schmelzende Oxim.

Das aus Chloracetaldehyd und Phenylmagnesiumbromid gewonnene 1-Phenyl, 1-Oxy-2-Chloräthan lieferte beim Behandeln mit Natriumäthylat in der Hauptsache Styroloxyd neben wenig 1-Phenyl, 1-Oxy, 2-Äthoxyäthan.

Der dazu verwendete Chloracetaldehyd wurde durch Destillieren von trimerem Chloracetaldehyd bei gewöhnlichem Druck gewonnen. Im Vakuum ist der polymerisierte Chloracetaldehyd, wenn er von jeder Spur Schwefelsäure befreit

¹ Ernst Späth, Monatshefte für Chemie, 35, 332 (1914).

ist, ohne Zersetzung flüchtig und gibt eine bei 10 mm und 142 bis 144° siedende Flüssigkeit, die beim Eintragen einer Spur festen polymeren Chloracetaldehyds sogleich erstarrt.

Zur Gewinnung des Chlorhydrins wurde in eine aus 3.1 g Magnesium und 20 g Brombenzol bereitete Lösung 7 g Chloracetaldehyd, der mit absolutem Äther verdünnt war, eingetragen. Beim Verarbeiten wurden 10 g einer bei 112 bis 114° und 10 mm siedenden Flüssigkeit erhalten, die 1-Phenyl, 1-Oxy, 2-Chloräthan ist.

0.1398 g gaben 0.3140 g CO₂ und 0.0732 g H₂O. Gef. C 61.26, H 5.86%, ber. für C₈H₉OCl C 61.33, H 5.80%.

9 g des Chlorhydrins wurden mit einer aus 1.5 g Natrium und 25 cm³ absolutem Äthylalkohol bereiteten Lösung vermischt. Nach kurzem Erwärmen am Wasserbade wurde in Wasser eingetragen und ausgeäthert. Beim Destillieren der mit Natriumsulfat getrockneten Lösung erhielt ich die Hauptmenge bei 12 mm und 70 bis 87° und einen kleinen Teil bei 12 mm und 87 bis 125°.

Die erste Fraktion ging beim Redestillieren bei 77.5 bis 78.5° und 12 mm über und war Styroloxyd C₆H₅CH—CH₂.



0.1251 g gaben 0.3647 g CO₂ und 0.0751 g H₂O. Gef. C 79.51, H 6.72%, ber. für C₈H₈O C 79.97, H 6.71%.

Die zweite Fraktion siedete beim Redestillieren bei 11 mm und 118 bis 120° und wog 1.6 g.

0.1421 g gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0.1723 g AgJ. Gef. OC₂H₅ 23.25%, ber. für C₈H₉O(OC₂H₅) 27.11% OC₂H₅.

Dieses noch etwas unreine 1-Phenyl, 1-Oxy, 2-Äthoxyäthan liefert in früher beschriebener Weise Phenylacetaldehyd.

***o*-Methylphenylacetaldehyd.**

Eine aus 9.96 g Magnesium und 88 g *o*-Jodtoluol bereitete Lösung wurde bei 100° konzentriert und dann mit 70 g Äthoxyacetal 18 Stunden auf 145 bis 155° erhitzt. Beim

Aufarbeiten wurden 33 g bei 110 bis 125° (10 mm) erhalten. Bei nochmaligem Destillieren bekam ich einen kleineren Teil bei 100 bis 110° und 10 mm und neben einer Zwischenfraktion einen größeren bei 119 bis 121° und 9 mm.

Die erste Fraktion ging bei nochmaligem Sieden bei 103 bis 106° und 10 mm über und ist nicht ganz reiner *o*-Methylphenylvinyläthyläther.

0·1291 g gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·1967 g AgJ. Gef. OC_2H_5 29·19%, ber. für $\text{C}_9\text{H}_9(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 27·78% OC_2H_5 .

Die höhere Fraktion ist der Diäthyläther des 1 *o*-Methylphenyl, 1,2-Dioxyäthans.

0·1400 g gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·2943 g AgJ. Gef. OC_2H_5 40·31%, ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 43·27% OC_2H_5 .

Beide Äther und die Zwischenfraktion wurden zur Darstellung des Aldehyds verwendet, die mittels verdünnter Schwefelsäure in früher beschriebener Weise erfolgte. Aus 30 g der Bisulfitverbindung wurden, wie vorher beschrieben, 8 g *o*-Methylphenylacetaldehyd erhalten, der eine bei 10 mm und 92° siedende, farblose und sehr angenehm nach Blüten riechende Flüssigkeit darstellt. Dieselbe Substanz erhielt M. Kronik¹ aus *o*-tolylelessigsaurem Barium und ameisen-saurem Barium als eine gelblich gefärbte Flüssigkeit.

Das Oxim des *o*-Methylphenylacetaldehyds bildet eine bei 102 bis 103° schmelzende Krystallmasse, für die Kronik¹ den Schmelzpunkt 99 bis 100° angibt.

m-Methylphenylacetaldehyd.

Eine aus 66 g *m*-Jodtoluol und 7·32 g Magnesium bereitete und bei 110° konzentrierte Lösung wurde mit 50 g Äthoxyacetal 16 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Beim Verarbeiten wurden 18·7 g bei 10 mm und 110 bis 125° erhalten. Dieses Äthergemisch wurde sogleich mit verdünnter Schwefelsäure verseift und so über die Bisulfitverbindung der *m*-Methylphenylacetaldehyd als eine bei 94° und 10 mm siedende,

¹ M. Kronik, Chem. Zentr., 1910, II, 1051.

angenehm und etwas schwächer als die *o*-Verbindung riechende Flüssigkeit erhalten.

0.1148 g gaben 0.3372 g CO₂ und 0.0779 g H₂O. Gef. C 80.11, H 7.59%, ber. für C₉H₁₀O C 80.55, H 7.52%.

p-Methylphenylacetaldehyd.

Eine aus 17.1 g *p*-Bromtoluol und 2.43 g Magnesium bereitete und konzentrierte Lösung wurde mit 16.2 g Äthoxyacetal während $\frac{3}{4}$ Stunden von 110 bis 200° erhitzt und dann noch 3 Stunden auf 175 bis 180° belassen. Beim Verarbeiten erhielt ich außer einem Vorlauf 9.1 g bei 118 bis 125° und 10 mm. Beim Redestillieren ging die Hauptmenge bei 120 bis 122° und 10 mm über.

Nach der Äthoxylbestimmung liegt das 1-[*p*-Methylphenyl], 1, 2-Diäthoxyäthan vor.

0.1828 g gaben 0.4115 g AgJ. Gef. OC₂H₅ 43.17%, ber. für C₉H₁₀(OC₂H₅)₂ 43.27% OC₂H₅.

Der Äther wurde, wie eingangs beschrieben, verseift und gab eine Bisulfitverbindung, aus welcher der bei 96° und 10 mm siedende, von Kling¹ auf anderem Wege erhaltene *p*-Methylphenylacetaldehyd abgeschieden wurde.

m, p-Dimethylphenylacetaldehyd.

Dieser Aldehyd wurde mittels Chloracetaldehyd synthetisiert.

62 g 1, 2-Dimethyl, 4-Brombenzol² und 8.4 g Magnesium wurden zur Reaktion gebracht. Dann ließ ich zu dieser Lösung, die im Dunkeln beim Daraufblasen von Luft eine weißlichgelbe Lumineszenz gab, 26 g in absolutem Äther gelösten Chloracetaldehyd zutropfen. Das so erhaltene rohe Chlorhydrin wurde im Vakuum getrocknet und dann mit einer aus 8 g Natrium in 150 cm³ absolutem Methylalkohol bereiteten Lösung 20 Minuten am Wasserbad erwärmt. Beim

¹ K. Kling, Chem. Zentr., 1908, I, 951.

² Dargestellt nach Jacobson, B. 17, 2372 (1884).

Verarbeiten erhielt ich 16.9 g von 100 bis 135° und 12 g von 135 bis 155° und 10 mm.

Die niedriger siedende Fraktion ging bei nochmaligem Destillieren bei 105 bis 108° und 10 mm über. Es ist eine eigenartig riechende Flüssigkeit, die kein Methoxyl enthält und sich mit Natriumbisulfit nicht verbindet. Nach der Verbrennung halte ich sie für *m, p*-Dimethylphenyläthylenoxyd.

0.1165 g gaben 0.3447 g CO₂ und 0.0871 g H₂O. Gef. C 80.69, H 8.37; ber. für C₁₀H₁₂O C 81.03, H 8.17%.

Die bei 135 bis 155° siedende Fraktion gab bei nochmaligem Destillieren 7.1 g bei 144 bis 149° und 10 mm. Es liegt 1-[*m, p*-Dimethylphenyl], 1-Oxy, 2-Methoxyäthan vor.

I. 0.0633 g gaben bei der Hydroxylbestimmung nach Tchugajeff und Zerewitinoff 9.4 cm³ Methan bei 23° und 744 mm.

II. 0.2036 g gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0.2306 g Ag J.

Gef. I. OH 10.16, II. OCH₃ 14.96%.

Ber. für C₁₀H₁₂(OH)(OCH₃) 9.44% OH, 17.22% OCH₃.

Beim Verseifen dieses Äthers mit verdünnter Schwefelsäure wurden 14.08 g Bisulfitverbindung gewonnen, die 5 g einer sehr angenehm riechenden, bei 10 mm und 112 bis 114° siedenden Flüssigkeit gaben.

Es liegt *m, p*-Dimethylphenylacetaldehyd vor.

0.1083 g gaben 0.3192 g CO₂ und 0.0787 g H₂O. Gef. C 80.38, H 8.13%; ber. für C₁₀H₁₂O C 81.03, H 8.17%.

o, p-Dimethylphenylacetaldehyd.

9.76 g Magnesium wurden mittels 92 g 1,3-Dimethyl, 4-Jodbenzol gelöst und zu dem bei 110° konzentrierten Gemisch allmählich 66 g Äthoxyacetal gegeben. Nach 12stündigem Erhitzen auf 150 bis 160° wurde wie gewöhnlich aufgearbeitet und hierbei 25 g bei 120 bis 145° erhalten. Diese Fraktion, die nach meinen Erfahrungen ein Gemisch von *o, p*-Dimethylphenylvinyläthyläther und 1-[*o, p*-Dimethylphenyl], 1,2-Diäthoxyäthan sein dürfte, gab beim Verseifen und

Reinigen in öfter beschriebener Weise 7.6 g des bei 106 bis 108° und 10 mm siedenden *o*, *p*-Dimethylphenylacetaldehyds.

0.1142 g gaben 0.3387 g CO₂ und 0.0845 g H₂O. Gef. C 80.89, H 8.28%, ber. für C₁₀H₁₂O C 81.03, H 8.17%.

p-Chlorphenylacetaldehyd.

100 g Äthoxyacetal wurden mit einer aus 12.2 g Magnesium und 96 g *p*-Chlorbrombenzol bereiteten und bei 110° konzentrierten Lösung 5½ Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Dabei erhielt ich außer einem Vorlauf 25 g bei 10 mm und 125 bis 140°. Beim Redestillieren ging das meiste bei 126 bis 129° und 9 mm über. Es ist 1-[*p*-Chlorphenyl], 1, 2-Diäthoxyäthan.

I. 0.1447 g gaben bei der Halogenbestimmung nach Carius 0.0798 g Ag Cl.

II. 0.1715 g gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0.3896 g Ag J.

Gef. Cl 13.64, OC₂H₅ 43.56%.

Ber. für C₁₂H₁₇O₂Cl = C₈H₇Cl(OC₂H₅)₂ Cl 15.51, OC₂H₅ 39.41%.

Durch Verseifen dieses nicht völlig reinen Äthers mit Schwefelsäure wurde der bei 104 bis 106° und 10 mm siedende *p*-Chlorphenylacetaldehyd erhalten.

0.1248 g gaben 0.2833 g CO₂ und 0.0513 g H₂O. Gef. C 61.91, H 4.60%. Ber. für C₈H₇OCl 62.13% C, 4.57% H.

Mittels Chloracetaldehyd konnte ich den *p*-Chlorphenylacetaldehyd nicht erhalten. Zunächst gewann ich nach früheren Versuchen 1-[*p*-Chlorphenyl], 1-Oxy, 2-Chloräthan.¹

26 g dieser Verbindung wurden mit einer aus 3.5 g Natrium und 50 cm³ absolutem Methylalkohol bereiteten Lösung vermischt. Nach Ablauf der lebhaften Reaktion und weiterem dreistündigen Stehen wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. 15.5 g gingen bei 10 mm und 100 bis 110° über, dann folgte eine kleine, bis 180° inkonstant siedende Fraktion.

¹ Ernst Späth, Monatshefte für Chemie, 35, 473 (1914).

Die Hauptmenge ging bei nochmaligem Destillieren bei 10 mm und 102 bis 103° als eine stark aromatisch riechende Flüssigkeit über. Sie enthält kein Methoxyl und reagiert nicht mit Natriumbisulfit. Es ist daher wahrscheinlich *p*-Chlorphenyl-äthylenoxyd.

0.2870 g gaben bei der Halogenbestimmung nach Carius 0.2365 g Ag Cl.

Gef. Cl 20.38%, ber. für C_8H_7OCl 22.95%.

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung.

LX.

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 9. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf wässrige Fumar- und Maleinsäurelösungen

von

A. Kailan.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1914.)

Kürzlich¹ konnte ich den Nachweis erbringen, daß sich im Licht einer Quarzquecksilberlampe in wässrigen Lösungen von Fumar- und Maleinsäure sowohl in Quarz- als auch in Glasgefäßen ein von beiden Seiten — in Quarzgefäßen bei der gewählten Versuchsanordnung schon nach etwa 48 Stunden — erreichbares Gleichgewicht einstellt, das sich als abhängig von der Konzentration erweist und bei 45 bis 50° in 0·02-, 0·05-, beziehungsweise 0·2 molaren Lösungen bei 28, 25, beziehungsweise 21% Fumarsäure liegt. Dagegen konnte eine Abnahme des Gesamtsäuregehaltes der wässrigen Lösungen, entsprechend einer Zersetzung, ähnlich wie ich sie früher² bei einigen gesättigten zweibasischen Säuren beobachtet hatte, bei einer Bestrahlungsdauer bis zu 48 Stunden nicht wahrgenommen werden. Gleichzeitig stellte ich auch Beobachtungen über die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf Fumar- und Maleinsäurelösungen an, die nachstehend wiedergegeben sind.

Je 150 cm³ dieser Lösungen, die aus den auch bei meiner Untersuchung über die Wirkung des ultravioletten Lichtes

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 87, 333 (1914).

² Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 122, II a, 751 (1913).

verwendeten Kahlbaum'schen Präparaten bereitet worden waren, wurden in mit eingeriebenen Glasstopfen versehenen gedämpften Jenenser Erlenmeyer-Kolben von zirka 200 cm^3 Inhalt zusammen mit den in Eprouvetten eingeschmolzenen, die Radiumpräparate »Kopf«, beziehungsweise Nr. 17 enthaltenden Fläschchen in der Radiumkammer des Institutskellers aufbewahrt. In einem Abstände von 30 bis 40 cm davon standen gleiche Kolben, die mit ebenfalls je 150 cm^3 der Säurelösungen gefüllt waren, aber kein Radiumpräparat enthielten, als Blindversuche. Von Zeit zu Zeit wurden nun sowohl von den Lösungen der letzteren als auch von denen der Radiumversuche je 30 bis 40 cm^3 entnommen und im Thermostaten auf 25° erwärmt. Sodann wurden davon zunächst $20\cdot04\text{ cm}^3$ mit $0\cdot07796$ normaler Barytlauge¹ und Phenolphthalein als Indikator titriert. Der Verbrauch an Kubikzentimetern dieser Lauge findet sich in den nachstehenden Tabellen unter a , während A die daraus berechnete Anzahl vorhandener Grammoleküle zweibasischer Säure pro Liter wiedergibt. Weitere $10\cdot02\text{ cm}^3$ der Säurelösungen wurden in ein Arrhenius'sches Widerstandsgefäß gebracht, das sich in einem auf 25° eingestellten Ostwald'schen Thermostaten befand, worauf nach der Kohlrausch'schen Methode die Leitfähigkeit bei dieser und noch bei zwei weiteren Konzentrationen, und zwar stets mit je vier bis sechs verschiedenen Rheostateinstellungen bestimmt wurde. Aus den so erhaltenen Mittelwerten erfolgte die Berechnung der in den Tabellen für das molekulare Leitvermögen μ_v (in reziproken Ohm) angegebenen Zahlen.

Die Leitfähigkeit des benutzten Wassers — spezifische Leitfähigkeit 10^{-6} reziproke Ohm — blieb wie in meiner Untersuchung über die Einwirkung des ultravioletten Lichtes unberücksichtigt. Aus den drei für μ_v erhaltenen Werten wurde bei den Radiumversuchen in der in der eben genannten Abhandlung besprochenen Weise eine dreikonstantige Formel

¹ Bei den späteren Versuchen wurde eine etwas schwächere Lauge verwendet; in den Tabellen ist der Verbrauch durchwegs auf obige Lauge umgerechnet.

abgeleitet, mit deren Hilfe die auf die Konzentration des jeweiligen Blindversuches umgerechneten μ'_v gefunden wurden.

Nun konnte ich in meiner mehrfach erwähnten Abhandlung zeigen, daß bei 0·02132-, beziehungsweise 0·01066-molarer Gesamtkonzentration für jedes Prozent, das von der einen Säure in die andere umgewandelt wird, die molekulare Leitfähigkeit sich angenähert um 1·314, beziehungsweise 1·456 reziproke Ohm ändert. Aus den Differenzen zwischen den μ'_v und den jeweiligen μ_v der entsprechenden Blindversuche wurden dann, da diese letzteren μ_v während der ganzen Versuchsdauer innerhalb der möglichen Versuchsfehler unverändert geblieben waren, mit Hilfe obiger Zahlen die Prozente Malein-, beziehungsweise Fumarsäure, die entstanden waren, berechnet. Diese Werte sind in den Tabellen unter $M^0/\%$ und $F^0/\%$ angegeben, während man unter t die Zeit seit Versuchsbeginn in Stunden, unter $\frac{M^0/\%}{t}$ und $\frac{F^0/\%}{t}$ die stündliche prozentische Umwandlung und unter ϑ die Temperatur im Moment der Probeentnahme findet.

Das Präparat »Kopf« enthält, wie schon in früheren Abhandlungen erwähnt, 80·5 *mg* Radiummetall in 118·7 *mg* Radiumbariumchlorid, das Präparat 17 110·4 *mg* Radiummetall in 392·8 *mg* Radiumbariumchlorid, alles bezogen nach der γ -Strahlenmethode auf den Wiener internationalen Standard.

Das Volumen der Säurelösungen, mit dem diese Präparate in Berührung standen, verringerte sich infolge der Probenentnahme während der Versuchsdauer von ursprünglich 150 cm^3 auf etwa 50 cm^3 .

Tabelle I.
Ursprünglich 0·02136 molare Maleinsäurelösung.

Blindversuch					Versuch mit Präparat »Kopf« (80·5 mg Radiummetall)						
z	ϑ°	a	A	μ_v	ϑ°	a	A	μ_v	μ'_v	$\%F$	$\frac{\%F}{t} \cdot 10^4$
0	.	10·98	0·02136	202·1
	.	.	0·01068	244·7
	.	.	0·00534	287·5
1128	2·6	10·98	0·02136	201·2	3·2	10·90	0·02121	195·5	195·2	4·6	43
	.	.	0·01068	246·2	.	.	0·01060	239·1	238·9	5·0	
	.	.	0·00534	287·9	.	.	0·00530	277·5	277·3	.	
1704	4·9	10·97	0·02135	201·2	5·2	10·72	0·02087	195·6	194·5	5·1	31
	.	.	0·01067	244·8	.	.	0·01044	237·4	236·7	5·6	
	.	.	0·00534	285·6	.	.	0·00522	277·3	276·6	.	
3024	10·0	10·99	0·02139	201·9	10·1	10·34	0·02014	190·6	187·9	10·7	37
	.	.	0·01070	243·9	.	.	0·01007	230·6	226·6	11·9	
	.	.	0·00535	284·7	.	.	0·00504	269·1	267·2	.	

Tabelle II.
Ursprünglich 0.02107 molare Fumarsäurelösung.

Blindversuch					Versuch mit Präparat Nr. 17 (110·4 mg Radiummetall)						
z	ϑ°	a	A	μ_v	ϑ°	a	A	μ_v	μ'_v	$\frac{0}{0}M$	$\frac{0}{0}M}{t} \cdot 10^4$
0	.	10·83	0·02107	72·90
	.	.	0·01054	99·00
	.	.	0·00527	133·3
406	6·3	10·83	0·02107	72·74	6·7	10·76	0·02094	73·27	73·09	0·3	7
	.	.	0·01054	98·78	.	.	0·01047	99·48	99·21	0·3	.
	.	.	0·00527	132·0	.	.	0·00524	132·6	132·3	.	.
1630	.	10·82	0·02106	72·90	2·0	10·46	0·02036	74·9	74·0	0·8	7
	.	.	0·01053	98·50	.	.	0·01018	102·1	100·8	1·6	.
	.	.	0·00527	131·9	.	.	0·00509	135·0	134·4	.	.
2254	.	10·82	0·02106	72·45	5·3	10·34	0·02012	75·92	74·59	1·6	5
	.	.	0·01053	98·78	.	.	0·01006	102·0	99·90	0·8	.
	.	.	0·00527	132·1	.	.	0·00503	135·5	133·4	.	.
3216	.	10·83	0·02107	72·57	9·3	9·98	0·01941	78·22	75·83	2·5	6
	.	.	0·01054	98·78	.	.	0·00971	104·9	101·1	1·6	.
	.	.	0·00527	131·6	.	.	0·00485	138·9	135·2	.	.

Man erkennt aus obiger Zusammenstellung, daß bei den nur schwacher γ -Strahlung ausgesetzten Lösungen der Blindversuche Titer- und Leitvermögen innerhalb der möglichen Versuchsfehler konstant bleiben und letzteres mit den in der früheren Abhandlung dafür mitgeteilten Werten befriedigend übereinstimmt. Bei den Radiumversuchen ändern sich dagegen sowohl Titer als auch Leitfähigkeit. Besonders auffallend ist die Abnahme des ersteren. Denn, wie eingangs erwähnt, war bei Bestrahlungen mit der Quarzquecksilberlampe in einem Abstand von 8 *cm* und bei einer Dauer bis zu 48 Stunden davon nichts wahrzunehmen, obwohl doch bei den bisher von mir untersuchten Reaktionen selbst in dem Falle, wo das Verhältnis für die Radiumstrahlenwirkung am günstigsten gefunden worden war — bei der Bildung von Wasserstoff-superoxyd —, unter meinen Versuchsbedingungen mit der Quarzquecksilberlampe in einer hundertmal kürzeren Zeit etwa dieselbe Wirkung wie mit den von 1 *mm* Glas durchgelassenen Strahlen zirka 0.1 g Radiummetall enthaltender Präparate erzielt wurde, während in Fällen, die hier eher zum Vergleich herangezogen werden müßten, das Verhältnis für die Radiumstrahlenwirkung noch weit ungünstiger ist. So konnte ich zeigen,¹ daß die Abnahme des Alkaliverbrauches von Bernsteinsäurelösungen unter der Wirkung des ultravioletten Lichtes in einer achtzigmal kürzeren Zeit viermal so groß ist wie unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung und bei der Malonsäure wird mit ultraviolettem Licht in einer neunzigmal kürzeren Zeit sogar ein zehnmal so großer Effekt erzielt wie mit den Radiumstrahlen.

Auffallend ist ferner, daß die Titerabnahme bei der Fumarsäure etwas größer als bei der Maleinsäure ist (nach je zirka 3000 Stunden 8% gegen 6%), während Daniel Berthelot und Henry Gaudechon² gefunden haben, daß im ultravioletten Lichte unter ihren Versuchsbedingungen die letztere Säure wesentlich rascher zersetzt wird als die erstere, da sie in der gleichen Bestrahlungszeit 5.5mal mehr Gas,

¹ Sitzungsberichte d. Wien. Akad. d. Wiss., 122, II a, p. 896 (1913).

² Compt. rend., 152, 262 (1911).

das in beiden Fällen aus neun Zehnteln CO_2 und einem Zehntel CO bestand, lieferte.

Es zeigt sich somit hier eine gewisse Abweichung von der sonst vielfach beobachteten Analogie zwischen den Wirkungen des ultravioletten Lichtes und denen der Radiumstrahlen.

Andrerseits nimmt aber auch unter dem Einfluß der letzteren wie unter dem des ersteren die molekulare Leitfähigkeit der Maleinsäurelösung ab, die der Fumarsäurelösung dagegen zu. Dies kann wohl in einfachster Weise durch die Annahme erklärt werden, daß sich auch hier eine gegenseitige Umwandlung der beiden Stereoisomeren vollzieht. Während jedoch im ultravioletten Lichte unter meinen Versuchsbedingungen praktisch nur diese Umwandlung vor sich geht, somit, wie ich zeigen konnte, die jeweilige Zusammensetzung des Gemisches sich aus deren molekularer Leitfähigkeit berechnen läßt, trifft dies im vorliegenden Falle wegen der eben erwähnten Titerabnahme nur dann genau zu, wenn letztere bloß auf die Bildung nichtleitender Verbindungen, etwa von Aldehyden oder Dialdehyden zurückzuführen ist oder auch auf gänzliche Zerstörung der $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ -Moleküle, nicht aber auf Entstehung einbasischer Säuren. Nun haben D. Berthelot und H. Gaudechon¹ gezeigt, daß zweibasische Säuren bei ultravioletter Bestrahlung unter CO_2 -Abgabe zunächst in einbasische Säuren übergehen, welche letzteren dann weiter in CO_2 , CO, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe zerfallen. In Analogie damit könnte man die beobachtete Titerabnahme auch hier durch Abspaltung von CO_2 und Bildung einer einbasischen Säure, etwa der Acrylsäure, erklären. Indessen zeigen die einer zirka 3000stündigen Einwirkung der Radiumstrahlen ausgesetzten Säurelösungen ein starkes Reduktionsvermögen gegenüber ammoniakalischer Silberlösung, während bei den gleichlang daneben aufbewahrten Lösungen der beiden Blindversuche keine Reduktion zu beobachten war. Es muß also ein Teil der Titerabnahme durch Sauerstoffabspaltung aus der Säure und Aldehyd,

¹ L. c.

eventuell Aldehydsäurebildung erklärt werden. Da es sich indessen hier nur um eine Umwandlung von wenigen Prozenten in zirka $\frac{1}{50}$ molaren Lösungen — wesentlich höhere Konzentrationen sind durch die geringere Löslichkeit der Fumarsäure, zumal bei der niedrigen Versuchstemperatur (bis zu 2°), ausgeschlossen — handelte, so waren die schließlich davon zur Verfügung stehenden Mengen viel zu gering, als daß sich die Nebenprodukte der Reaktion hätten identifizieren lassen. Auch die ausgeführte Analyse des Silbersalzes lieferte aus dem gleichen Grunde keine Entscheidung; denn die Abweichungen der gefundenen Silbergehalte gegenüber dem für $C_4H_2O_4Ag_2$ berechneten lagen zwar im richtigen Sinne, überstiegen jedoch in Anbetracht der geringen zur Analyse verwendeten Mengen nicht die möglichen Versuchsfehler.

Wir wollen nun zunächst an den jeweils letzten Bestimmungen die Berechnung der bis dahin entstandenen Fumar-, beziehungsweise Maleinsäuremengen unter der Annahme durchführen, daß die gesamte Titerabnahme durch Bildung von Acrylsäure bedingt sei. Im voraus läßt sich sagen, daß, da die Acrylsäure eine so schwache Säure ist, daß ihre molare Leitfähigkeit weit weniger als halb so groß ist als die der Fumar- oder gar Maleinsäure, das Entstehen von Acrylsäure in der ursprünglich reinen Maleinsäurelösung einen größeren Gehalt an Fumarsäure vortäuschen wird, als der tatsächlich erfolgten Umwandlung entspricht; letztere wird also kleiner sein, als die in der Tabelle I dafür mitgeteilten Werte angeben. Umgekehrt wird der in den ursprünglich reinen Fumarsäurelösungen durch die Bildung der Acrylsäure bedingte Rückgang des molekularen Leitvermögens durch einen Teil der entstandenen Maleinsäure kompensiert werden müssen, so daß also die tatsächlich entstandene Menge dieser Säure größer sein wird, als die in der Tabelle II aus dem Zuwachs des molekularen Leitvermögens berechnete Zahl angibt.

Bei dieser Berechnung wollen wir die Zurückdrängung der Dissoziation der Acrylsäure durch die gleichzeitige Anwesenheit des großen Überschusses der viel stärkeren

Fumar-, beziehungsweise Maleinsäure berücksichtigen, wobei aber die ja relativ geringe bereits erfolgte gegenseitige Umwandlung der beiden stereoisomeren Säuren vernachlässigt werden soll und ebenso die durch die Anwesenheit der geringen Mengen der viel schwächeren Acrylsäure bedingte Zurückdrängung der Dissoziation der beiden zweibasischen Säuren. Nun waren nach 3024 Stunden in der Lösung des Radiumversuches der Tabelle I im Liter bei 25° insgesamt noch 0·04028 Säuregrammäquivalente zugegen gegenüber den ursprünglich vorhandenen 0·04272; der Rückgang beträgt somit 0·00244 Grammäquivalente und nach obiger Annahme müssen daher ebensoviele Mole Acrylsäure entstanden und daneben noch 0·01892 Mole zweibasischer Säure vorhanden gewesen sein, die wir, wie oben bemerkt, unter Vernachlässigung der relativ geringen Umwandlung in Fumarsäure als reine Maleinsäure annehmen wollen. Nun lassen sich für diese, die halbe und die Viertelkonzentration mit Hilfe des von mir kürzlich¹ für die Dissoziationskonstante der Maleinsäure bei 25° gefundenen Wertes $k = 0·0133$ die Dissoziationsgrade 0·5576, 0·6755 und 0·7824 berechnen. Mit Benutzung des von Ostwald² für die Dissoziationskonstante der Acrylsäure bei 25° angegebenen Wertes $k = 0·000056$ findet man dann, daß die Dissoziationsgrade der gleichzeitig anwesenden 0·00244, 0·00122, 0·00061 Mole Acrylsäure 0·005, 0·009, 0·015 betragen müssen. Nimmt man als Grenzleitfähigkeit für die Acrylsäure bei 25° den gleichen Wert wie für die Propionsäure, nämlich $\mu_{\infty} = 377$ an, so läßt sich der Anteil der Acrylsäure an der gemessenen spezifischen Leitfähigkeit der bestrahlten Lösung berechnen und nach Abzug desselben der auf die 0·01892, 0·00946, 0·00483 Mole des Malein-Fumarsäuregemisches entfallende Rest. Für die μ_v dieses Gemisches findet man dann 202·8, 245·0, 285·7 und durch Reduktion auf die Konzentrationen des Blindversuches von 0·02139 usw. Molen pro Liter erhält man dann die $\mu'_v = 197·0, 236·6, 281·5$. Aus dem ersten dieser Werte

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 87, 333 (1914).

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 24, 1106 (1891).

berechnet sich in der oben besprochenen Weise ein Gehalt von 3.7%, aus dem zweiten ein solcher von 5.0% Fumarsäure. Im Mittel hätten sich somit unter dem Einfluß der Radiumstrahlen in 3024 Stunden 4.4% Maleinsäure in Fumarsäure umgewandelt oder $15 \cdot 10^{-4}\%$ pro Stunde; der Wert ist also nur halb so groß wie der in der Tabelle I angegebene.¹

Die Durchführung der analogen Rechnung für die letzte Bestimmung der Tabelle II liefert mit dem von mir jüngst² für die Dissoziationskonstante der Fumarsäure bei 25° ermittelten Werte $k = 0.000983$ für die Konzentrationen 0.01775, 0.00888, 0.00444 die Dissoziationsgrade 0.2093, 0.2820, 0.3728, während sich für die Dissoziationsgrade der daneben vorhandenen 0.00332, 0.00166, 0.00083 Mole Acrylsäure die Werte 0.015, 0.022, 0.032 ergeben. Daraus findet man für die μ_v des Gemisches der zweibasischen Säuren 84.45, 113.9, 149.0 und für $A = 0.02107$ usw. $\mu'_v = 79.17, 105.65, 141.7$. Aus dem ersten Werte berechnet sich ein Gehalt von 5.0%, aus dem zweiten ein solcher von 4.7% Maleinsäure, im Mittel also 4.9% oder $15 \cdot 10^{-4}\%$ pro Stunde,³ also mehr als doppelt so viel, als in der Tabelle angegeben ist.

Für die beiden übrigen Bestimmungen der Tabelle I erhält man in analoger Weise: nach $t = 1128$, $F^0\% = 3.9$ und 4.4, im Mittel 4.1, entsprechend $\frac{F^0\%}{t} = 37 \cdot 10^{-4}$; nach $t = 1705$, dagegen nur $F^0\% = 2.2$ und 3.6, im Mittel 2.9 entsprechend $\frac{F^0\%}{t} = 17 \cdot 10^{-4}$, also sogar eine scheinbar geringere Umwandlung als nach der um 577 Stunden kürzeren Einwirkungsdauer bei der vorausgegangenen Bestimmung, was schon darauf hinweist, daß die der Rechnung zugrunde

¹ Berücksichtigung obiger Vernachlässigungen — reine Maleinsäure statt solcher mit 6% Fumarsäuregehalt und Außerachtlassung der geringfügigen Zurückdrängung ihres Dissoziationsgrades durch die Acrylsäure — müßte den Wert noch um eine Kleinigkeit erhöhen.

² L. c.

³ Berücksichtigung der ersten der beiden gemachten Vernachlässigungen würde eine kleine Erhöhung, Berücksichtigung der zweiten eine kleine Erniedrigung des Wertes zur Folge haben.

gelegte Annahme, die ja bei der mit wachsender Versuchsdauer steigenden Titerabnahme sich immer mehr bemerkbar machen muß, eine extreme war.

Analog erhält man für die Umwandlung der Fumar- in die Maleinsäure (Tabelle II): für $t = 1630$, $M^0_0 = 1.42$ und 1.46 , im Mittel 1.44 , entsprechend $\frac{M^0_0}{t} = 9 \cdot 10^{-4}$, für $t = 2254$, $M^0_0 = 3.0$ und 1.9 , im Mittel 2.5 , entsprechend $\frac{M^0_0}{t} =$

$11 \cdot 10^{-4}$. Die Geschwindigkeit für die Umwandlung der Fumar- in die Maleinsäure würde sich also selbst für diese extreme Annahme nur für die jeweils letzten Bestimmungen als angenähert gleichgroß wie die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reaktion ergeben, für alle anderen Bestimmungen aber als wesentlich kleiner.

Nun zeigten, wie bemerkt, beide Lösungen starkes Reduktionsvermögen; es muß daher ein Teil der Titerabnahme durch Aldehydbildung bedingt, demnach jedenfalls weniger Acrylsäure vorhanden gewesen sein, als bei obiger Rechnung angenommen wurde. Dadurch müssen die Prozente durch Umwandlung entstandener Fumarsäure eine Erhöhung, die der Maleinsäure eine Erniedrigung erfahren, also beide Werte sich den in den Tabellen angegebenen nähern. Entsteht nicht Aldehyd selbst, sondern Aldehydsäure, so muß, da letztere zweifellos stärker als die Acrylsäure ist, wenn ein Teil der letzteren durch die erstere ersetzt wird, der Rückgang des molekularen Leitvermögens geringer sein, also bei der Umwandlung von Malein- in Fumarsäure weniger von letzterer vorgetäuscht werden, somit muß der wirklich entstandene Anteil an Fumarsäure größer als der hier berechnete sein, also sich gleichfalls dem in der Tabelle angegebenen Werte nähern. Umgekehrt wird beim Übergang von Fumar- in Maleinsäure der durch die letztere zu kompensierende Rückgang der Leitfähigkeit kleiner sein, daher auch die tatsächlich entstandene Menge Maleinsäure kleiner als die hier berechnete, demnach wird auch dieser Wert sich dem in der Tabelle angegebenen nähern müssen.

Wäre der Rückgang des Titors nur auf die Bildung von Malein-, beziehungsweise Fumaraldehydsäure zurückzuführen und diese so starke Säuren, daß ihre molekulare Leitfähigkeit mehr als halb so groß wie die der Malein-, beziehungsweise Fumarsäure wäre, dann wäre noch mehr Fumar- und noch weniger Maleinsäure entstanden, als den in den Tabellen angegebenen Werten entspricht. Obige Annahme ist aber äußerst unwahrscheinlich, somit dürften die wahren Beträge der Umwandlung zwischen den hier berechneten und den in den Tabellen angegebenen liegen.¹

Es dürfte also die Geschwindigkeit der unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlen erfolgenden Umwandlung von Malein- in Fumarsäure größer als die Geschwindigkeit des umgekehrten Vorganges sein. Im Gegensatz

¹ Es ist anzunehmen, daß etwa intermediär entstandenes Wasserstoff-superoxyd verbraucht wird zur Oxydation eines Teiles des gebildeten Aldehyds, und zwar nur eines Teiles davon, da ja schließlich gemäß dem beobachteten Reduktionsvermögen noch Aldehyd vorhanden sein muß. Dagegen ist es unwahrscheinlich, daß daneben noch Wasserstoffsuperoxyd im Sinne der Gleichung $C_4H_4O_4 + H_2O_2 = C_4H_6O_6$ Weinsäure erzeugt. Sollte diese Reaktion dennoch stattfinden, so würde, da die Dissoziationskonstante der Weinsäure bei 25° $9 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$ beträgt, also fast genau ebenso groß ist wie die der Fumarsäure und auch der Unterschied in der Grenzleitfähigkeit der beiden Säuren nur sehr gering sein kann, die aus der Leitfähigkeit ermittelte Umwandlung von Fumar- in Maleinsäure richtig bleiben, beziehungsweise etwas zu klein erscheinen, wenn man auch die Reaktion mit der minimalen bereits entstandenen Maleinsäuremenge in Betracht ziehen wollte. Andererseits müßte bei der Umwandlung der Malein- in Fumarsäure, da jedes Mol Weinsäure ein Mol Fumarsäure vortäuschen würde, die Anzahl der aus der Abnahme des molekularen Leitvermögens berechneten Mole der letzteren Säure um die der entstandenen Weinsäure vermindert werden. Nun habe ich früher — Wiener Akad., Sitzber., 121, II a, 1357 (1912) — gefunden, daß unter der Einwirkung des Präparates »Kopf« nach 500 Stunden 0·000145 Grammoleküle Wasserstoffsuperoxyd pro Liter unter meinen Versuchsbedingungen vorhanden sind. Für die 1128 Stunden der ersten Bestimmung der Tabelle I würde dies rund 0·0003 Molen entsprechen, woraus also im äußersten, allerdings gänzlich unwahrscheinlichen Falle ebensoviel Mole Weinsäure entstehen könnten, entsprechend zirka $1\frac{1}{2}\%$ der vorhandenen Maleinsäuremenge. Es wäre somit die ohne, beziehungsweise mit Rücksicht auf die Acrylsäurebildung berechnete Menge von 4·8%, beziehungsweise 4·1% entstandener Fumarsäure um etwa ein Drittel zu vermindern.

dazu konnte ich kürzlich zeigen, daß im Lichte einer Quarzquecksilberlampe bei gleichen Anfangskonzentrationen die Geschwindigkeit der Umwandlung von Fumar- in Maleinsäure weit größer ist als die der entgegengesetzten Reaktion. Handelte es sich wie bei den vorliegenden Versuchen um 0·02 molare Lösungen, so wurden im ersteren Sinne stündlich etwa 7%, im letzteren dagegen nur zirka 2% umgewandelt. Dementsprechend ist auch im Gleichgewicht im Lichte einer Quarzquecksilberlampe wesentlich mehr Malein- als Fumarsäure vorhanden, für obige Konzentration z. B., wie eingangs erwähnt, 72% von ersterer Säure. Obiger Befund bei den Radiumstrahlen würde nun darauf hindeuten, daß hier das Gleichgewicht mehr gegen die Fumarsäureseite verschoben ist.

Für den Fall, daß man die Geschwindigkeit der Bildung der einen stereoisomeren Säure der ersten Potenz der Konzentration der anderen proportional setzen dürfte, also für den Versuchsbeginn, solange die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reaktion noch vernachlässigt werden kann

$$\frac{dF}{dt} = k_1 M \quad \text{und} \quad \frac{dM}{dt} = k_2 F$$

und für vorgeschritteneren Umsatz:

$$\frac{dF}{dt} = k_1 (M - F) - k_2 F$$

wäre im Gleichgewicht

$$\frac{F}{M - F} = \frac{k_1}{k_2}$$

und da, wenn man etwa das Mittel zwischen den in den Tabellen angegebenen und den später berechneten Werten der jeweils letzten Bestimmungen annimmt, $\frac{k_1}{k_2} =$ zirka $2\frac{1}{2}$ ist, so würden im Gleichgewicht über 70% des Gemenges aus Fumarsäure bestehen, also ungefähr das umgekehrte Verhältnis herrschen wie bei dem im Lichte der Quarzquecksilberlampe bei 45 bis 50° beobachteten.

Nun dürfte ebenso wie in den früher untersuchten Fällen auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit nicht proportional der ersten Potenz der Konzentration der sich umwandelnden Säure ansteigen, sondern langsamer.

Daraus aber würde sich ergeben, daß das Gleichgewicht noch mehr gegen die Fumarsäureseite verschoben sein müßte, als obige Berechnung zeigte.

Würden dagegen die später berechneten Werte für die jeweils letzten Bestimmungen genau die tatsächlich erfolgte Umwandlung darstellen, so daß also bei gleicher Anfangskonzentration die Geschwindigkeit der im einen und der im anderen Sinne erfolgenden Umwandlung gleich wäre, dann müßten auch im Gleichgewicht wenigstens angenähert gleichviel Teile Fumar- und Maleinsäure vorhanden sein, unabhängig von der Potenz der Konzentration, mit der die Reaktionsgeschwindigkeit ansteigt, vorausgesetzt, daß, was ja höchst wahrscheinlich ist, diese Potenz für beide Säuren wenigstens angenähert die gleiche ist.

Es würde sich somit für diese extreme Annahme ergeben, daß das unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung sich einstellende Gleichgewicht mehr gegen die Fumarsäureseite verschoben ist als das im Lichte einer Quarz-quecksilberlampe beobachtete.

Im Vergleich zu der im letzteren mit Quarzgefäßen beobachteten Umwandlungsgeschwindigkeit ist im Mittel zwischen der in den Tabellen angegebenen und der später berechneten die hier gefundene bei der Umwandlung der Malein- in die Fumarsäure etwa 800-, bei der entgegengesetzten Reaktion etwa 7000mal kleiner.

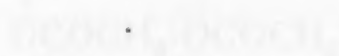
Zusammenfassung.

Unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlen erfährt das molekulare Leitvermögen von wässrigen Fumarsäurelösungen eine Erhöhung, das von wässrigen Maleinsäurelösungen eine Erniedrigung, woraus auf eine gegenseitige Umwandlung der beiden stereoisomeren Säuren, analog der früher im Licht einer Quarz-Quecksilberlampe beobachteten, geschlossen wird.

Eine Erörterung des Einflusses der gleichfalls beobachteten Titerabnahme und des wahrgenommenen Reduktionsvermögens der bestrahlten Lösungen auf den aus der Änderung des Leitvermögens errechneten Betrag der gegenseitigen Umwandlung ergibt, daß selbst im äußersten Falle sich die Umwandlungsgeschwindigkeit von Malein- in Fumarsäure als ungefähr gleich groß wie die entgegengesetzte erweisen würde, während im ultravioletten Lichte erstere viel größer als letztere ist. Daraus wird geschlossen, daß auch das unter der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung sich einstellende Gleichgewicht viel mehr gegen die Fumarsäureseite verschoben sein muß als das im Lichte einer Quarz-Quecksilberlampe beobachtete.

Allgemeines.

Gefälligst sei mir erlaubt, die ich vor etwa 2 1/2 Jahren im Herrn Prof. Wegscheider's Laboratorium, Landstr. 20, bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylacetaldehyd außer dem normal zu erwartenden Acetal unter bestimmten Bedingungen auch ein kristallines Acetal beobachtet habe, ich dazu folgende Kristallform beibringe:



Nach 1 Jahr später erschien eine Arbeit von A. Wohl und M. Mang,² die ebenfalls die Anlagerung von Essigsäureanhydrid an Aldehyde zum Gegenstand hatte und die zu gegen nicht ganz zutreffender Folgerungen führte, auf die ich später zurückkommen werde. Auch diese beiden Forscher erzielten aus Phenylacetaldehyd außer dem üblichen Phenylacetalacetal ein festes Acetal, dessen Schmelzpunkt sie zwar nicht angeben, dessen Formel jedoch mit dem von mir

¹ Wegscheider und Späth, Monatshefte für Chemie 31, 318 (1900).

² A. Wohl und M. Mang, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 33, 329 (1900).

neine Einwirkung des Einflusses der Moleküle beobachtet. Die Annahme, dass die Wirkung der Bestrahlung auf die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Substanz eine direkte Folge der Einwirkung der Strahlung ist, wird durch die Beobachtung bestätigt, dass die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Substanz in einem bestimmten Grade von der Dosis der Bestrahlung abhängt. Die Beobachtung, dass die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Substanz in einem bestimmten Grade von der Dosis der Bestrahlung abhängt, ist ein Beweis dafür, dass die Bestrahlung eine direkte Wirkung auf die chemische Zusammensetzung der Substanz hat. Die Beobachtung, dass die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Substanz in einem bestimmten Grade von der Dosis der Bestrahlung abhängt, ist ein Beweis dafür, dass die Bestrahlung eine direkte Wirkung auf die chemische Zusammensetzung der Substanz hat.

Zusammenfassung

Unter dem Einfluss der durchdringenden Bestrahlung wird die chemische Zusammensetzung der Substanz verändert. Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Substanz in einem bestimmten Grade von der Dosis der Bestrahlung abhängt. Die Beobachtung, dass die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Substanz in einem bestimmten Grade von der Dosis der Bestrahlung abhängt, ist ein Beweis dafür, dass die Bestrahlung eine direkte Wirkung auf die chemische Zusammensetzung der Substanz hat.

Zur Bildung von Anhydriden der Monoester der ω, ω -Glykole aus Aldehyden

von

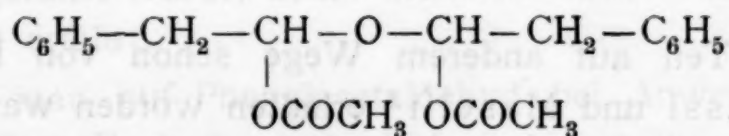
Ernst Späth.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

Allgemeines.

Gelegentlich einer Arbeit, die ich vor etwa $5\frac{1}{2}$ Jahren mit Herrn Prof. Wegscheider¹ ausführte, fand ich, daß bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylacetaldehyd außer dem normal zu erwartenden Diacetat unter bestimmten Bedingungen noch ein krystallisiertes Acetat entsteht, dem ich dann folgende Konstitution zusprechen konnte:



Etwa 1 Jahr später erschien eine Arbeit von A. Wohl und M. Maag,² die ebenfalls die Anlagerung von Essigsäureanhydrid an Aldehyde zum Gegenstand hatte und die zu einigen nicht ganz zutreffenden Folgerungen führte, auf die ich später zurückkommen werde. Auch diese beiden Forscher erhielten aus Phenylacetaldehyd außer dem flüssigen Phenyläthylidendiacetat ein festes Acetat, dessen Schmelzpunkt sie zwar nicht angeben, dessen Formel jedoch mit dem von mir

¹ Wegscheider und Späth, Monatshefte für Chemie, 30, 825 [1909].

² A. Wohl und M. Maag, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 43, 3291 (1910).

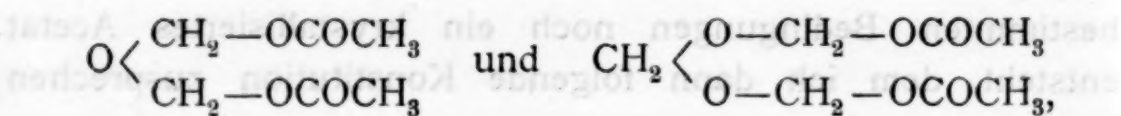
erhaltenen Körper übereinstimmt, so daß an der Identität derselben kaum zu zweifeln ist.

Es lag damit der erste Fall der direkten Bildung eines Anhydrids des Monoesters eines ω, ω -Glykols aus einem Aldehyd vor. Auf anderen Wegen sind indes schon einige derartige Verbindungen¹ erhalten worden.

Ich war nun bemüht, auch aus anderen Aldehyden solche Anhydride herzustellen. Die Resultate ergaben, daß nur wenige Aldehyde diese eigenartige Umsetzung mit Säureanhydriden zu geben vermögen, doch ließen sich wenigstens die wahrscheinlichen Bedingungen für die Bildung dieser Verbindungen aus Aldehyden angeben.

Die Versuche wurden mit verschiedenen Aldehydtypen meist so ausgeführt, daß auf 2 Mole Aldehyd 1 Mol Säureanhydrid kam.

Der Formaldehyd gab auf diese Weise, in seiner polymeren Form Trioxymethylen zur Verwendung gebracht, mit Essigsäureanhydrid außer Methylendiacetat noch die Verbindungen



die zum Teil auf anderem Wege schon von Descudé,² ferner Grassi und Maselli³ erhalten worden waren. Dieser Befund steht jedenfalls im Einklang mit der außerordentlichen Polymerisationsfähigkeit des Formaldehyds, die bekanntlich bei vielen seiner Verbindungen zum Ausdruck kommt.

Die anderen untersuchten aliphatischen Aldehyde, Acetaldehyd, Chloracetaldehyd, Chloral, Isobutyraldehyd, lieferten keine Anhydride der Monoester ihrer Glykolform, sondern gaben zumeist Diacetat neben unverändertem oder polymerisiertem Aldehyd und Kondensationsprodukten.

¹ Geuther, Lieb. Ann., 226, 223 (1884); Grassi und Maselli, Jahresb. für 1898, 1244.

² Descudé, Ann. chim. phys. (7), 29, 510 (1903).

³ Grassi und Maselli, Jahresber. für 1898, 1244.

Auch Benzaldehyd und Zimtaldehyd, die ja selten in der Glykolanhydridform reagieren, gaben nur Diacetat neben unverändertem Aldehyd.

Ein ganz eigenartiges Verhalten zeigt der Phenylacetaldehyd. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid allein liefert er Phenylvinylacetat, was von Semmler,¹ der diese Einwirkung zuerst studierte, durch die Anwesenheit des tautomeren Vinylalkohols im Aldehyd erklärt wird. A. Wohl und Maag² sind der Ansicht, daß Aldehyde mit beweglichem Kohlenstoffatom mit Essigsäureanhydrid bei gelinder Wärme Diacetat, bei höherer Temperatur jedoch Enolacetate liefern, da die intermediär gebildeten Diacetate Essigsäure abspalten. Letztere Anschauung war immerhin denkbar, da manche Aldehyddiacetate schon unterhalb des Siedepunktes zerfallen und bekanntlich gewisse Alkylidendihaloide von der Formel $R-CH_2-CHR_2$ beim Erhitzen in die Verbindungen $RCH=CHR$ übergehen. Indes scheint mir die Ansicht Semmler's in den meisten Fällen zutreffend zu sein, da ich am Phenylacetaldehyd zeigen konnte, daß sein Diacetat oberhalb der Einwirkungstemperatur bei der Bildung der Enolacetate unzersetzt siedet und auch bei einstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid, was analog dem Semmler'schen Versuch ausgeführt wurde, keine merkliche Umwandlung in das Enolacetat erfährt.

Läßt man auf Phenylacetaldehyd bei Anwesenheit von Schwefelsäure Essigsäureanhydrid einwirken, so entsteht bei Überschuß von Essigsäureanhydrid in guter Ausbeute Phenyläthylidendiacetat. Da Wohl und Maag³ bei ihren Versuchen nur 15% erhielten, ist jedenfalls erwiesen, daß die von ihnen gegen Wegscheider und Späth⁴ geäußerte Ansicht, beim Anlagern von Säureanhydriden an Aldehyde mit nur

¹ Semmler, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 42, 585 (1909).

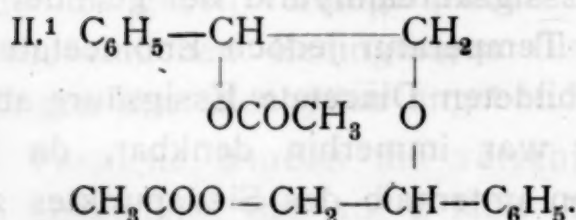
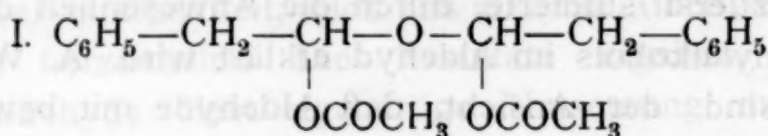
² A. Wohl und Maag, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 43, 3291 (1910).

³ A. Wohl und M. Maag, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 43, 3291 (1910).

⁴ Siehe z. B. Wegscheider und Späth, Monatshefte für Chemie. 30, 839 (1909).

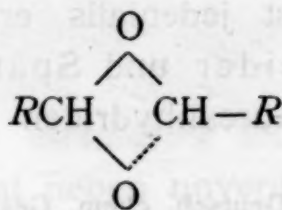
wenig mehr als molekularen Mengen Säureanhydrid zu arbeiten, nicht immer zutreffend ist.

Bei geringem Überschuß von Essigsäureanhydrid, kürzerer Einwirkungsdauer und niederer Temperatur erhielt ich außerdem ein krystallisiertes Acetat, für das nach den Analysen folgende Formeln denkbar gewesen wären:



Da aber das Acetat bei weiterem Einwirken von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure Phenylacetaldehyddiacetat gab, ferner durch Phenylhydrazin und Hydroxylamin zum Phenylhydrazon und Oxim des Phenylacetaldehyds aufgespalten wurde, scheint mir die Formel I, welche diese Umsetzungen am zwanglosesten erklärt, die wahrscheinlichere zu sein.

Für die Bildung der Anhydride der ω, ω -Glykolmonoester aus Aldehyden spielt sicher die Polymerisation derselben eine bedeutende Rolle. Sie verläuft wahrscheinlich, da sie meist zum trimolekularen Aldehyd führt, stufenweise über den dimolekularen, den man als eine labile Verbindung mit einer lockeren Sauerstoffbrücke auffassen könnte.



Findet in diesem Umwandlungsstadium die Anlagerung des Säureanhydrids genügend rasch statt, so ist dadurch die

¹ Vgl. dazu R. Stoermer, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 39, 2290 (1906) und Tiffeneau und Dorlencourt, Ann. chim. et phys. (8), 16, 237.

Weiterpolymerisation verhindert und eine beständigere Verbindung gebildet. Tritt die Einwirkung des Säureanhydrids nur langsam ein, wie ich beim Arbeiten mit Chloressigsäure- und Benzoesäureanhydrid zeigen konnte, so beobachtet man öfters keine Anlagerung, sondern nur Kondensation oder weitere Polymerisation.

Auch polymerisierte Aldehyde können in manchen Fällen durch Aufsprengen der Sauerstoffbrücken mittels Säureanhydride solche Glykolmonoester-Anhydride liefern.

Nach diesen Ausführungen ergibt sich, daß nur dann durch direkte Acetylierung eines Aldehyds ein Monoesteranhydrid des ω, ω -Glykols zu erwarten sein wird, wenn der betreffende Aldehyd durch ein außerordentliches Polymerisationsvermögen ausgezeichnet ist. Die Verhältnisse liegen deshalb wohl am günstigsten bei Aldehyden mit kleinem Molekulargewicht oder bei solchen, die durch räumlich nicht hindernde Substituenten eine große Beweglichkeit der Aldehydgruppe erlangt haben.

Experimentelles.

Trioxymethylen.

22 g Trioxymethylen wurden mit 52 g Essigsäureanhydrid und 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 7 Stunden im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Das Rohr, das außer einer bräunlich gefärbten Flüssigkeit ein an der Rohrwand haftendes festes Polymerisationsprodukt enthielt, zeigte beim Öffnen einen beträchtlichen Druck. Die Flüssigkeit wurde nun mit wässrigem Natriumacetat geschüttelt, dann das unlöslich gebliebene Öl mit Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert.¹ Hierbei wurden bei 15 mm drei Fraktionen erhalten: Fraktion I 10·38 g bei 70 bis 75°, II 7·7 g bei 75 bis 85° und III 10·5 g bei 85 bis 140°. Beim Redestillieren gab Fraktion I 6 g einer bei 62 bis 64° und 11 mm siedenden Flüssigkeit. Der höher siedende Rest

¹ Die Aufarbeitung der späteren Versuche geschah meist auf ähnliche Weise.

wurde mit II vereinigt, die beim Destillieren noch 6 g der bei 62 bis 64° und 11 mm siedenden Flüssigkeit gaben. 3.6 g gingen nun unter allmählichem Steigen des Thermometers bei 67 bis 74° über und bilden wohl unreines Produkt vom Siedepunkt 62 bis 64°. Der höher siedende Teil von II wurde mit III vereinigt und lieferte außer Vor- und Zwischenläufen 4.6 g bei 11 mm und 99 bis 103° und 1.3 g bei 127 bis 130°.

Die bei 62 bis 64° und 11 mm siedende Flüssigkeit ist das schon von anderen Forschern¹ hergestellte Methylen-diacetat.

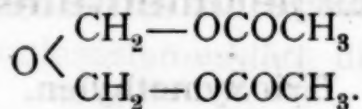
I. 0.1894 g gaben 0.3133 g CO₂ und 0.1058 g H₂O.

II. 0.5273 g gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in 17.5 g Benzol 1.210° Depression.

Gef. I. C 45.11, H 6.25%, M 124.5.

Ber. für C₅H₈O₄: C 45.44, H 6.08%, M 132.1.

Die bei 99 bis 103° und 11 mm siedende Flüssigkeit ist die Verbindung



I. 0.1975 g gaben 0.3219 g CO₂ und 0.1141 g H₂O.

II. 0.4103 g gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in 17.5 g Benzol 0.751° Gefrierpunkterniedrigung.

Gef. I. C 44.45, H 6.47%, M 156.

Ber. für C₆H₁₀O₅: C 44.42, H 6.22%, M 162.1.

Es ist eine farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. Sie wurde von Grassi und Maselli² aus Trioxymethylenchlorid und Natriumacetat, ferner von Descudé³

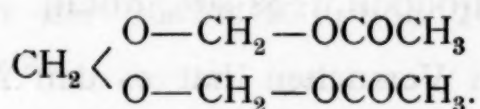
¹ Butlerow, Ann. Chem. Pharm., 107, 111 (1858); 111, 243 (1859); Henry, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 6, 741 (1873); Descudé, An. chim. phys. (7), 29, 509 (1903); Wegscheider und Späth, Monatshefte für Chemie, 30, 825 (1909).

² Grassi und Maselli, Gazz. ital., 28, II., 491 (1898).

³ Descudé, Chem. Zentr. (1902), II, 934.

erhalten und als eine bei 208 bis 209° (760 *mm*) oder 102° und 14 *mm* siedende Flüssigkeit beschrieben.

Die bei 127 bis 130° und 11 *mm* siedende Verbindung ist das von Grassi und Maselli¹ aus Methylenchlorhydrin und Natriumacetat gewonnene Acetylprodukt von der Formel



I. 0·2196 *g* gaben 0·3514 *g* CO₂ und 0·1200 *g* H₂O.

II. 0·3649 *g* gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in 17·5 *g* Benzol 0·548° Depression.

Gef. I. C 43·64, H 6·12%, M 190·3.

Ber. für C₇H₁₂O₆: C 43·73, H 6·30%, M 192·1.

Paraldehyd.

Die Aufspaltung des Paraldehyds mit Essigsäureanhydrid erfolgt nicht unter Bildung ähnlicher Verbindungen wie beim Trioxymethylen, sondern es entsteht neben unverändertem Paraldehyd Acetaldehyd, Äthylidendiacetat und Aldolmonoacetat.

26·5 *g* Paraldehyd wurden mit 30·6 *g* Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure vermischt. Sogleich nahm man den Geruch nach Acetaldehyd wahr und nach einiger Zeit trat eine ziemliche Erwärmung ein. Nach fünfständigem Stehen wurde das Gemisch aufgearbeitet und bei 10 *mm* destilliert. Es wurden hierbei Fraktionen von 45 bis 65°, dann 65 bis 85° aufgefangen. Die erste Fraktion ging bei nochmaligem Destillieren bei 42 bis 55° und 10 *mm* über und ist wohl unreines Essigsäureanhydrid. Der Rest dieser Fraktion und die zweite wurden von neuem destilliert und dabei Destillat I bei 63 bis 75° und 10 *mm*, ferner II bei 75 bis 82° und 10 *mm* getrennt.

Die Fraktion I wog 14·8 *g* und ist im wesentlichen Äthylidendiacetat. Bei neuerlichem Destillieren erhielt ich die

¹ Grassi und Maselli, Gazz. ital., 28, II, 491 (1898).

Hauptmenge bei 65 bis 67° und 10 *mm* als reines Äthylidendi-
diacetat.

0·2868 *g* verbrauchten beim Verseifen mit 0·09446 normaler alkoholischer Kali-
lauge 40·85 *cm*³.

Gef. COCH_3 57·93%,

Ber. für $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$: 58·90% COCH_3 .

Nach diesen Versuchen hat es den Anschein, daß der Siedepunkt des Äthylidendi-
diacetats durch Verunreinigungen
erheblich beeinflußt wird. Auch der Siedepunkt (58° bei
12 *mm*), den A. Wohl und M. Maag¹ für Äthylidendi-
diacetat finden, weicht von dem meinigen (65 bis 67° und 10 *mm*)
so sehr ab, daß man an ein Gemisch denken könnte. Damit
müßten auch die Äußerungen von A. Wohl und M. Maag
über die guten Ausbeuten an Äthylidendi-
diacetat etwas vor-
sichtiger gefaßt werden.²

Die Fraktion II wog 4·17 *g* und sott bei nochmaligem
Destillieren neben einem Vorlauf bei 81 und 83° und 11 *mm*.
Es ist nach Siedepunkt und einer Acetylbestimmung wahr-
scheinlich unreines Aldolmonoacetat.³

0·3888 *g* verbrauchten beim Verseifen mit 0·09446 normaler alkoholischer
Kalilauge 35·2 *cm*³.

Gef. COCH_3 36·79%.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2(\text{COCH}_3)$: 33·08% COCH_3 .

Bei der Darstellung von Äthylidendi-
diacetat nach A. Wohl
und M. Maag erhielt ich bei weitem nicht die von diesen
Forschern angegebene Ausbeute von dem bei 65 bis 67°
und 10 *mm* siedenden Produkt.

Chloracetaldehyd.

7·4 *g* Chloracetaldehyd, der nach Natterer⁴ gewonnen
worden war, wurde mit 4·9 *g* Essigsäureanhydrid und einem

¹ A. Wohl und M. Maag, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 43, 3291
(1910).

² Siehe Chem. Zentralbl. (1911), I., 10.

³ Wegscheider und Späth, Monatshefte für Chemie, 31, 1007 (1910).

⁴ Natterer, Monatshefte für Chemie, 3, 446 (1882).

Tropfen konzentrierter Schwefelsäure unter guter Kühlung vermischt. Nach mehrtägigem Stehen wurde aufgearbeitet und bei 10 *mm* destilliert. Es wurden die Fraktionen 90 bis 110° und 110 bis 130° aufgefangen. Die erste Fraktion gab beim Redestillieren bei 95 bis 97° und 10 *mm* siedendes Chloräthylidendiacetat.

0.1761 *g* gaben 0.2537 *g* CO₂ und 0.0755 *g* H₂O.

Gef. C 39.30, H 4.80%.

Ber. für C₆H₉O₄Cl: C 39.88, H 5.03%.

Die bei 110 bis 130° siedende Fraktion destillierte in der Hauptsache bei 110 bis 113° und 13 *mm*.

Diese Substanz ist möglicherweise Dichlorkrotonaldehyddiacetat. Jedenfalls bedarf dieser Befund einer genaueren Bestätigung.

0.4204 *g* gaben bei der Halogenbestimmung 0.5113 *g* AgCl.

Gef. Cl 30.07.

Ber. für C₈H₁₀O₄Cl₂: 29.43%.

Die gesuchte Verbindung [CH₂Cl—CH(OCOCH₃)₂]₂O müßte einen höheren Siedepunkt haben.

Chloral.

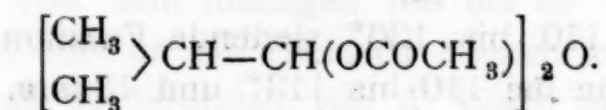
29.4 *g* Chloral und 7 *cm*³ Essigsäureanhydrid wurden auf -5° abgekühlt und dann langsam ein Gemenge von 3 *cm*³ Essigsäureanhydrid und 6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugegeben, so daß die Temperatur nicht über +5° stieg. Nach 14 Stunden wurde aufgearbeitet und beim Fraktionieren außer einem kleinen Vorlauf das bei 111 bis 113° und 10 *mm* siedende Trichloräthylidendiacetat und eine kleine, bis 125° und 10 *mm* siedende, nicht weiter untersuchte Fraktion erhalten.

Isobutyraldehyd.

Zu 9 *g* Isobutyraldehyd wurde allmählich unter guter Kühlung ein aus 7 *cm*³ Essigsäureanhydrid und 4 Tropfen

konzentrierter Schwefelsäure bereitetes Gemisch gegeben, zunächst eine Viertelstunde weiter gekühlt und dann 2 Tage bei Zimmertemperatur gelassen. Beim Aufarbeiten erhielt ich 3.4 g bei 11 mm und 80 bis 82°, eine Zwischenfraktion und 2.6 g bei 111 bis 114°. Die erste Fraktion ist Isobutylidendiaceetat, das schon von Wegscheider und Späth¹ gewonnen und nach ihren Angaben bei 752 mm und 189° sott.

Die bei 111 bis 114° siedende Flüssigkeit entspräche einer Formel $C_8H_{16}O_2$, ist daher keinesfalls die Verbindung



0.1637 g gaben 0.4032 g CO_2 und 0.1723 g H_2O .

Gef. C 67.17, H 11.82%.

Ber. für $C_8H_{16}O_2$: C 66.61, H 11.20%.

Benzaldehyd.

53 g Benzaldehyd und 25 g Essigsäureanhydrid wurden mit 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in einem mit CO_2 gefüllten verschlossenen Gefäß mehrere Tage in der Kälte stehen gelassen. Nach einiger Zeit schied sich eine reichliche Menge großer Krystalle ab, die nach dem Abpressen bei 45° schmolzen. Es liegt Benzylidendiaceetat vor, da die Substanz, mit einer Probe dieser Verbindung gemischt, keine Depression des Schmelzpunktes ergab. Trotz einiger Lösungsversuche konnte sonst keine feste Substanz abgeschieden werden.

Zimtaldehyd.

20 g Zimtaldehyd wurden gut abgekühlt und mit einem aus 3 Tropfen Schwefelsäure und 18 cm³ Essigsäureanhydrid bereiteten Gemenge langsam vermischt. Nach längerem Stehen wurde aus dem grünlich gefärbten Reaktionsprodukt durch Methylalkohol ein Krystallpulver abgeschieden, das nach ein-

¹ Wegscheider und Späth, Monatshefte für Chemie, 30, 825 (1909).

maligem Umlösen aus Methylalkohol bei 86° schmolz. Es liegt somit Zimtaldehyddiacetat vor.

Phenylacetaldehyd.

Zunächst wurde Phenylacetaldehyd bei niedriger Temperatur und ohne Überschuß von Essigsäureanhydrid acetyliert.

10 g frisch destillierter Phenylacetaldehyd wurden mit 5.5 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure vermischt und an der Wasserleitung gut gekühlt. Bald schieden sich glänzende Blättchen in solcher Menge ab, daß das Ganze erstarrte. Nun wurde mit kaltem, etwas verdünntem Äthylalkohol verrührt, wobei nach dem Absaugen 4.9 g Krystalle zurückblieben. Der Schmelzpunkt lag zunächst bei 108 bis 114° , stieg jedoch nach mehrmaligem Umlösen aus Äthylalkohol auf 126 bis 127° .

Nach den Analysen liegt die Verbindung $C_{16}H_{16}O_3(COCH_3)_2$ vor.

- I. 0.1624 g gaben 0.4152 g CO_2 und 0.0935 g H_2O .
- II. 0.4091 g verbrauchten beim Verseifen mit 0.1021 normaler alkoholischer Kalilauge 24.2 cm^3 KOH.
- III. 0.3649 gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung im Eykmann-apparat mit 23.63 g Naphthalin 0.31° Depression.

Gef. I. C 69.73, H 6.44, II. $COCH_3$ 25.99%, III. M 349.

Ber. für $C_{20}H_{22}O_5 = C_{16}H_{16}O_3(COCH_3)_2$: C 70.14, H 6.48; $COCH_3$: 25.10%, M 342.

Die Verbindung bildet schöne, weiße, in kaltem Äthylalkohol schwer lösliche Blättchen. Zwecks Aufklärung der Konstitution dieses Körpers wurden folgende Versuche unternommen:

Läßt man Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure längere Zeit auf diese Verbindung einwirken, so entsteht Phenyläthylidendiaceat.

5 g des festen Acetats wurden mit 20 cm^3 Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen Schwefelsäure eine Stunde am Wasserbad erwärmt und dann noch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur belassen. Beim Verarbeiten des

Reaktionsgemisches erhielt ich 6.2 g einer bei 10 mm und 147 bis 148° siedenden Flüssigkeit, die sich als Phenylacetaldehyddiacetat erwies.

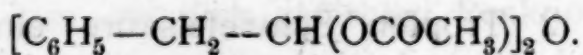
Beim Erwärmen des krystallisierten Acetats mit Phenylhydrazin wird die Sauerstoffbrücke aufgespalten, die Acetylgruppe abgebunden und so das Phenylhydrazon des Phenylacetaldehyds gebildet.

1.25 g des festen Acetats wurden mit 3.8 g Phenylhydrazin zunächst am Drahtnetz bis zur schwachen Entwicklung von Phenylhydrazindämpfen erwärmt und dann eine halbe Stunde am Wasserbade belassen. Das mit 25prozentiger Essigsäure gewaschene Reaktionsprodukt erstarrte, wog 1.6 g und schmolz bei 48 bis 51°. Beim Lösen mit heißem Petroläther blieb eine bei 122 bis 123° schmelzende Substanz zurück, die nach dem Umlösen aus Äthylalkohol bei 127 bis 128° schmolz. Es ist *a, b*-Acetylphenylhydrazin, wie der Mischschmelzpunkt mit dieser Verbindung erwies. Aus dem Petroläther krystallisierte Phenylacetaldehydphenylhydrazon, das nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 62 bis 63° schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit einem auf anderem Wege hergestellten Produkt¹ lag bei 62°.

Hydroxylamin überführt das Acetat in Phenylacetaldehydoxim.

1 g des festen Acetats wurde mit einer aus 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.8 g festem KOH in 50 cm³ Äthylalkohol bereiteten Lösung erwärmt. Beim langsamen Eindampfen am Wasserbad blieb ein Öl zurück, das nach einiger Zeit krystallisierte. Nach dem Umlösen aus Ligroin schmolz die Substanz bei 93° und gab nach dem Mischen mit Phenylacetaldehydoxim keine Depression.

Durch diese Versuche ist jedenfalls mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit nachgewiesen, daß die Verbindung durch das Lösen einer Sauerstoffbrücke in ein Phenylacetaldehydderivat übergeht und daher folgende Konstitution besitzen wird:



¹ F. Henle, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 38, 1365 (1905).

Bei längerem Einwirken von überschüssigem Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Phenylacetaldehyd wird fast ausschließlich Phenylacetaldehyddiacetat gebildet.

5 g Phenylacetaldehyd wurde mit 25 cm³ Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gemischt, wobei nach einiger Zeit eine lebhafte Erwärmung eintrat. Nach dem Abflauen derselben wurde 10 Minuten am Wasserbad erwärmt, hierauf 4 Stunden bei Zimmertemperatur belassen. Beim Aufarbeiten erhielt ich 6.4 g einer bei 10 mm und 146° siedenden Flüssigkeit, die Phenylacetaldehyddiacetat ist.

I. 0.2187 g gaben 0.5180 g CO₂ und 0.1258 g H₂O.

II. 0.3173 g verbrauchten beim Verseifen mit 0.1021 normaler alkoholischer KOH 28.54 cm³.

Gef. I. C 64.60, H 6.44, COCH₃ 39.51%.

Ber. für C₁₂H₁₄O₄ = C₈H₈O₂(COCH₃)₂:

C 64.83, H 6.35, COCH₃ 38.74%.

Es ist eine ölige, schwach, aber angenehm riechende Flüssigkeit.

Diese Versuche waren wohl schon ausgeführt, aber nicht publiziert, als die Arbeit von A. Wohl und M. Maag¹ erschien, die auch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylacetaldehyd zum Gegenstand hatte. Die Ausbeute an Phenylacetaldehyddiacetat, die sie erhielten, war nur 15% und konnte auch durch Änderung der Versuchsbedingungen nicht verbessert werden. Daß meine Ausbeute das 4.6fache von der oben genannter Forscher ausmacht, ist nur auf den größeren Überschuß von Essigsäureanhydrid zurückzuführen. Daher ist der Vorschlag von A. Wohl und M. Maag, bei der Anlagerung von Essigsäureanhydrid an Aldehyde mit geringem Überschuß des Säureanhydrids zu arbeiten, in diesem Falle nicht zweckmäßig und, wie ich glaube, auch nicht in allen jenen Fällen, wo der Aldehyd durch die Schwefelsäure rascher kondensiert wird.

¹ A. Wohl und M. Maag, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 43, 3291 (1910).

Läßt man einen mäßigen Überschuß von Essigsäureanhydrid nicht allzulange auf Phenylacetaldehyd (zirka eine Stunde) einwirken, so entsteht neben dem festen Acetat Phenylacetaldehyddiacetat.

Phenylacetaldehyddiacetat wird leicht, wie nach den Erfahrungen von Wegscheider und Späth¹ zu erwarten ist, durch Phenylhydrazin in Phenylacetaldehydhydrazon umgewandelt.

1.08 g Phenyläthylidendiacetat wurden mit 1.5 g Phenylhydrazin vermischt. Nach einer Stunde wurde mit überschüssiger 25prozentiger Essigsäure verrührt, wobei das anfangs ölige Gemisch allmählich erstarrte. Es wog 1.03 g und schmolz bei 49 bis 54°. Durch Umlösen aus Petroläther erhielt ich außer *a, b*-Acetylphenylhydrazin Phenylacetaldehydphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 62°.

Phenylacetaldehyddiacetat wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht in das Enolacetat umgewandelt.

12 g Phenylacetaldehyddiacetat wurden mit 20 cm³ Essigsäureanhydrid eine Stunde bei gelindem Sieden erhalten und dann bei 10 mm destilliert. Außer einem Vorlauf von Essigsäureanhydrid ging alles bei 140 bis 147° und 10 mm, die Hauptmenge bei 145 bis 146° als Phenylacetaldehyddiacetat über. Beim Siedepunkt des Enolacetats (119 bis 121°) erhielt ich keine Fraktion.

Versuch mit Benzoesäureanhydrid. 2.4 g Phenylacetaldehyd wurden mit 2.26 g Benzoesäureanhydrid gemischt, wobei nach einiger Zeit Erwärmung eintrat. Nach einer halben Stunde wurde in wenig heißem Äthylalkohol gelöst und das beim Erkalten ausfallende Öl im Vakuum bei 30° getrocknet, wodurch es halb fest wurde. Es lag kein Benzoylprodukt vor, da es beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge nur wenig Kaliumhydroxyd abband.

Auch mit Chloressigsäureanhydrid trat nur Kondensation, doch keine Acylierung ein.

5 g Phenylacetaldehyd wurden mit 4.5 g verflüssigtem Chloressigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure

¹ Wegscheider und Späth, Monatshefte für Chemie, 30, 839 (1909).

einige Stunden einwirken gelassen. Das zunächst mit Äthylalkohol durchgeknetete und darin schwer lösliche Reaktionsprodukt wurde im Vakuum destilliert. Außer einem kleinen Vorlauf ging die Hauptmenge bei 11 mm und 198 bis 200° als ein bräunlich gefärbtes, allmählich erstarrendes Öl über.

0.1128 g gaben 0.3427 g CO₂ und 0.0612 g H₂O.

Gef. C 82.86, H 6.07%.

Ber. für C₁₆H₁₄O: C 86.44, H 6.35%.

Die Verbrennung dieses nicht weiter untersuchten Körpers läßt jedenfalls schließen, daß nur Kondensation und nicht Anlagerung von Chloressigsäureanhydrid eingetreten ist.

Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

LXVII.

Zur Elektrochemie des Poloniums

von

Georg v. Hevesy und Fritz Paneth.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

Der metallische und stark elektronegative Charakter des Poloniums bringt es mit sich, daß zu seiner Trennung und Konzentrierung die elektrochemischen Methoden am geeignetsten sind. Wir haben bei einer früheren Gelegenheit ein Verfahren angegeben, Polonium elektrochemisch in möglichst guter Ausbeute darzustellen.¹ Wir haben auch die Abhängigkeit der abgeschiedenen Mengen vom Kathodenpotential untersucht und das Vorhandensein einer sprunghaften Änderung festgestellt.²

Die Diskussion der Frage, ob man aus diesem Punkt mit Sicherheit auf die Zersetzungsspannung des Poloniums schließen könne, ließen wir offen, da wir zuerst untersuchen wollten, in welcher Weise sich bei Radioelementen, deren chemische Natur bekannt ist, der Knickpunkt bei Zunahme der Konzentration von der extremen Verdünnung des reinen Radioelementes bis zu normaler Konzentration verschiebt. Über diese Untersuchung haben wir in der vorhergehenden

¹ Diese Sitzungsber. 122, 1049 (1913).

² Diese Sitzungsber. 122, 1037 (1913).

Abhandlung¹ berichtet; bei Radium *E* sowohl wie bei Thorium *B*, deren Zersetzungsspannung in normaler Lösung bekanntlich gleich der ihrer Isotopen Wismut und Blei ist, fanden wir, daß unter Berücksichtigung der Nernst'schen Formel für die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung von der Konzentration die Berechnung des Normalpotentials aus der Zersetzungsspannung der Lösung des reinen Radioelementes mit ziemlicher Genauigkeit durchführbar ist. Wir wiederholten unsere Versuche mit Polonium, um den Knickpunkt mit möglicher Bestimmtheit festzustellen; diesmal wendeten wir auch der Anode unsere Aufmerksamkeit zu, was aus dem Grund erforderlich schien, daß stets auch hier eine Aktivität auftritt, die sehr mit den Stromverhältnissen variiert und bei der noch keine Gesetzmäßigkeiten aufgefunden worden waren.

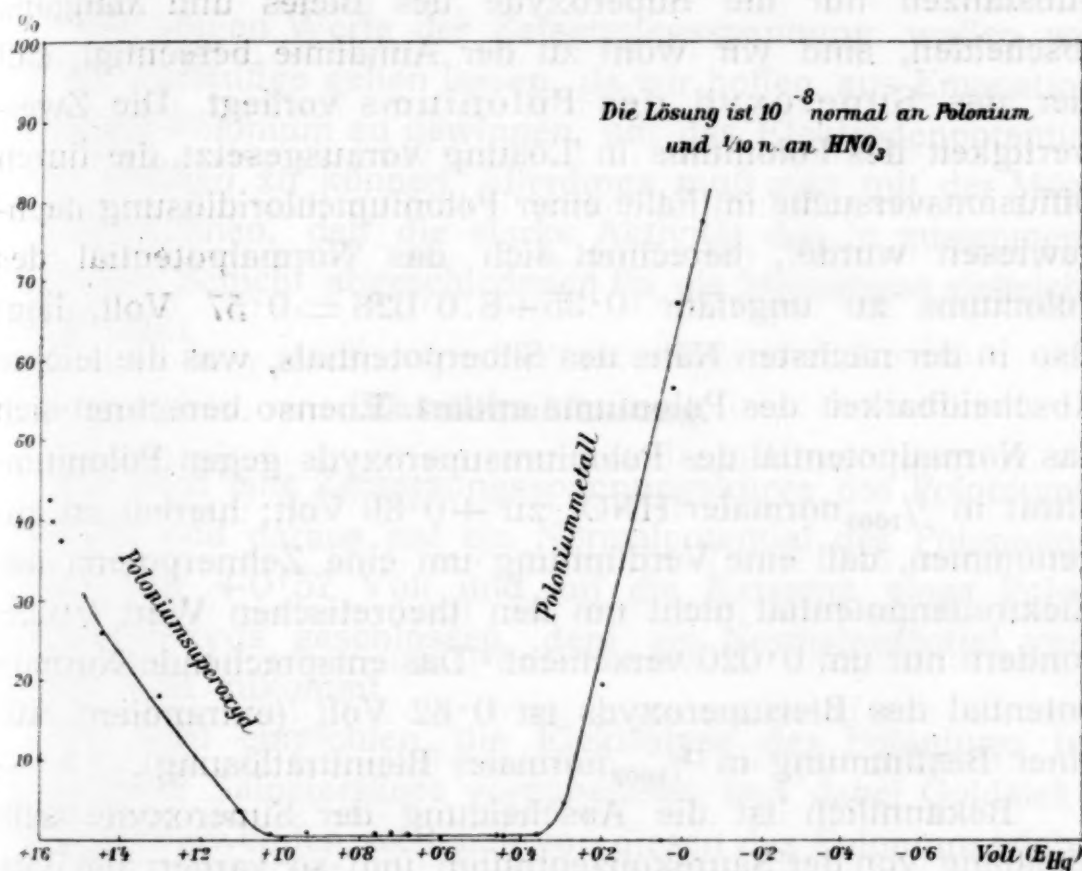
Wir benutzten diesmal bei der Elektrolyse Goldelektroden, und zwar aus folgendem Grunde: bei der Destillation hatten wir gefunden², daß sich auf diesem Metall fast kein Polonium niederschlägt, falls gleichzeitig Platin- oder Palladiumbleche in dieselbe Röhre gehängt waren; dadurch auf die Möglichkeit einer besonderen Neigung des Poloniums, sich mit Platin zu verbinden, aufmerksam gemacht, verwendeten wir versuchsweise gleichzeitig Platin- und Goldelektroden bei der Elektrolyse und fanden, daß sich unter gleichen Bedingungen in der gleichen Zeit merklich mehr Polonium auf Platin niederschlägt als auf Gold; das Verhältnis war 3:2. Beim Ablösen wiederum konnte mit Salpetersäure das Polonium vom Gold bis auf $\frac{1}{2}\%$ entfernt werden, während am Platin bei gleicher Behandlung noch 13% blieben. Auch diese Beobachtungen sprechen dafür, daß sekundäre Reaktionen zwischen Polonium und Kathodenmaterial bei Gold weniger hervortreten als bei Platin. Drittens möchten wir noch auf die Bestimmung der Reichweiten des Poloniums auf verschiedenen Metallen hinweisen³, die gleichfalls diesen Schluß zu bekräftigen scheinen.

¹ Diese Sitzungsber. vom 9. Juli 1914; Physikal. Zeitschrift, 15, 797, (1914).

² Diese Sitzungsber. 122, 1050 (1913).

³ St. Meyer, V. Hess und F. Paneth, diese Sitzungsber. vom 9. Juli 1914.

Die Untersuchung wurde auf folgende Weise ausgeführt. Anode und Kathode bestanden aus quadratzentimetergroßen Goldflächen, der Elektrolyt aus $25\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler Salpetersäure, welcher, nachdem das gewünschte, mittels Kompensationsapparat gemessene Elektrodenpotential sich eingestellt hatte, so viel einer starken, aus Emanation gewonnenen Poloniumlösung zugesetzt wurde, daß die Lösung an Polonium 10^{-8} normal wurde. Die Bewegung der Flüssigkeit besorgte ein Stickstoffstrom. Nach 24 Stunden wurde die



Abscheidung des Poloniums.

Elektrolyse unterbrochen, die Elektroden vorsichtig abgespült und galvanometrisch ihre Aktivität gemessen. Die Ergebnisse sind durch beifolgende Kurve dargestellt, wo auf der Abszisse das Kathodenpotential, bezogen auf die Normalkalomelektrode, auf der Ordinate die prozentische Abscheidung aufgetragen ist.

Man sieht, daß sich bei jedem Potential eine geringe Abscheidung zeigt, daß aber bei Erhöhung der Elektrodenpotentiale durch Steigerung der Stromstärke sowohl kathodisch ($E_{\text{Hg}} = 0.35$ Volt) wie anodisch ($E_{\text{Hg}} = 1.05$ Volt) eine sprunghafte Zunahme der ausgeschiedenen Mengen stattfindet.

Daß die kathodische Abscheidung auch oberhalb der Zersetzungsspannung kaum 60% überschreitet, ist nicht so zu verstehen, daß der Rest in Lösung bleibt, sondern die fehlende Menge ist hier auf der Anode niedergeschlagen.

Der kathodische Sprung entspricht nach dem oben Gesagten der Zersetzungsspannung des Poloniumnitrats in 10^{-8} -normaler Lösung, das Vorhandensein des anodischen Sprunges beweist das Auftreten einer wohldefinierten Verbindung an der Anode, und da sich in diesem Bereich von bekannten Substanzen nur die Superoxyde des Bleies und Mangans abscheiden, sind wir wohl zu der Annahme berechtigt, daß hier das Superoxyd des Poloniums vorliegt. Die Zweiwertigkeit des Poloniums in Lösung vorausgesetzt, die durch Diffusionsversuche im Falle einer Poloniumchloridlösung nachgewiesen wurde¹, berechnet sich das Normalpotential des Poloniums zu ungefähr $0.35 + 8.0 \cdot 0.028 = 0.57$ Volt, liegt also in der nächsten Nähe des Silberpotentials, was die leichte Abscheidbarkeit des Poloniums erklärt. Ebenso berechnet sich das Normalpotential des Poloniumsuperoxyds gegen Poloniumnitrat in $1/1000$ -normaler HNO_3 zu $+0.89$ Volt; hierbei ist angenommen, daß eine Verdünnung um eine Zehnerpotenz das Elektrodenpotential nicht um den theoretischen Wert 0.028 , sondern nur um 0.020 verschiebt.² Das entsprechende Normalpotential des Bleisuperoxyds ist 0.82 Volt (extrapoliert aus einer Bestimmung in $1/1000$ -normaler Bleinitratlösung).

Bekanntlich ist die Abscheidung der Superoxyde sehr abhängig von der Säurekonzentration und so variiert die Verteilung des Poloniums zwischen beiden Elektroden jedenfalls auch stark mit dieser. Es gelingt leicht, durch Wahl schwacher Ströme die kathodische Zersetzungsspannung zu überschreiten, ohne die anodische zu erreichen; ebenso ist es möglich, durch geeignete Versuchsanordnungen die anodische Abscheidung stärker zu machen als die kathodische. Genaue Vorschriften wollen wir erst geben, wenn wir die besten Bedingungen festgestellt haben.

¹ G. v. Hevesy, *Phys. Zeitschrift*, **14**, 49 (1913).

² Siehe die Messungen an Bleisuperoxydketten von A. C. Cumming und R. Abegg (*Zeitschr. für Elektrochemie*, **13**, 19 [1907]).

Die fraktionierte Abscheidung des Poloniums als Superoxyd kann als Kunstgriff dienen, wenn es sich um seine Trennung von Edelmetallen, wie Quecksilber, Gold, Platin usw. handelt, da sich letztere bei der Elektrolyse nicht anodisch niederschlagen. Da das Polonium große Neigung zur Hydrolyse und so zur Kolloidbildung zeigt, muß man die Verwendung neutraler oder zu schwach saurer Lösungen vermeiden; wir elektrolysierten meist in $\frac{1}{10}$ normaler Salpetersäure.

Die obigen Werte der Zersetzungsspannung wollen wir nur als vorläufige gelten lassen, da wir hoffen, aus Emanation genügend Polonium zu gewinnen, um das Elektrodenpotential direkt messen zu können. Allerdings muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß die starke Aktivität des in zusammenhängender Schicht abgeschiedenen Po die Messungen vielleicht stören wird.

Zusammenfassung.

Es wird eine Zersetzungsspannungskurve des Poloniums mitgeteilt und daraus auf ein Normalpotential des Poloniummetalls von $+0.57$ Volt und auf die Existenz eines Poloniumsuperoxyds geschlossen, dem ein Normalpotential von $+0.89$ Volt zukommt.

Es wird empfohlen, die Elektrolyse des Poloniums in $\frac{1}{10}$ normaler Salpetersäure vorzunehmen und dabei Goldelektroden zu verwenden, weil sich von diesen das Polonium leicht quantitativ wieder herunterlösen läßt.

Die fraktionelle Abscheidung des Poloniums als Superoxid kann als Kunstgriff dienen, wenn es sich um seine Trennung von Edelmetallen wie Quecksilber, Gold, Platin usw. handelt, da sich letztere bei der Elektrolyse nicht anodisch auflösen. Da das Polonium große Neigung zur Hydroxydierung und zur Kohlenbildung zeigt, muß man die Lösung neutral oder zu schwach sauer halten, Lösungen von verdünnter Salpetersäure meist in 1-normaler Salpetersäure.

Die obigen Werte der Zersetzungsspannung wollen wir als vorläufige gelten lassen, da wir hoffen, aus Konstanten Polonium zu gewinnen, um das Elektrodenpotential fest messen zu können. Allerdings muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß die starke Ähnlichkeit des in zusammenhängender Schicht abgeschiedenen Poloniums die Messungen verfälscht werden wird.

Zusammenfassung

Es wird eine Zersetzungsspannungskurve des Poloniums aufgestellt und daraus auf ein Normalpotential des Poloniums von $+0.53$ Volt und auf die Existenz eines Poloniumsuperoxids geschlossen, dem ein Normalpotential von -0.89 Volt zukommt.

Es wird empfohlen, die Elektrolyse des Poloniums in normaler Salpetersäure vorzunehmen und dabei Goldbleche zu verwenden, weil sich von diesen das Polonium leicht quantitativ wieder herunterschleifen läßt.

Die Elektrolyse des Poloniums in normaler Salpetersäure vorzunehmen und dabei Goldbleche zu verwenden, weil sich von diesen das Polonium leicht quantitativ wieder herunterschleifen läßt.

Die Elektrolyse des Poloniums in normaler Salpetersäure vorzunehmen und dabei Goldbleche zu verwenden, weil sich von diesen das Polonium leicht quantitativ wieder herunterschleifen läßt.

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung.

LVI.

Revision des Atomgewichtes des Urans

von

Otto Hönigschmid.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

Die Desintegrationstheorie von Rutherford, die eine Aufklärung über den Zerfall radioaktiver Elemente gibt, bietet die Möglichkeit, das Atomgewicht dieser Elemente zu berechnen, während eine direkte Bestimmung dieser Konstante nur beim Uran, Radium, seiner Emanation und dem Thorium möglich erscheint, da die anderen in viel zu kleinen Mengen vorhanden sind, um im Zustande chemischer Reinheit dargestellt zu werden.

Als Grundlage für die Berechnungen benutzt man das Atomgewicht des Anfangsgliedes der betreffenden Zerfallsreihe, also des Urans, beziehungsweise des Thor. Dazu ist die genaue Kenntnis dieser beiden Atomgewichtswerte notwendig. Besonderes Interesse nimmt das erstere als Anfangsglied der Uran-Radiumfamilie für sich in Anspruch, zumal die Beziehung zwischen den genauen Atomgewichten des Urans und des Radiums eine Probe dafür bietet, inwieweit derartige Berechnungen auf reeller Basis beruhen.

Das Uran gibt bei seinem Zerfall in Radium auf dem Wege über verschiedene Zwischenprodukte 3 α -Partikel, d. i. 3 Heliumatome ab, so daß die Differenz dieser beiden Atomgewichtswerte 3×4.002 , d. i. 12.006 betragen sollte. Die inter-

nationale Atomgewichtskommission nimmt für das Atomgewicht des Urans 238·5 und für das Radium 226·4, Zahlen, welche mit der Theorie in vollster Übereinstimmung stehen.

Im Gegensatze hiezu bestimmte ich vor 2 Jahren das Atomgewicht des Radiums¹ zu $225·97 \pm 0·01$ als Mittel von 17 Analysen des Radiumchlorids und Radiumbromids, die nach den zuverlässigsten modernen Methoden der Atomgewichtsbestimmung ausgeführt wurden, und zwar mit einem Radiummaterial, das sich bei der spektroskopischen Untersuchung als bariumfrei erwies.

Zur Aufklärung der sich so ergebenden Unstimmigkeit zwischen den Atomgewichten des Urans und des Radiums erschien die Untersuchung der Frage notwendig, ob der derzeit gültige Atomgewichtswert des Urans jenen Grad von Genauigkeit für sich in Anspruch nehmen kann, den man von einem modernen Atomgewicht verlangen muß.

Der internationale Wert basiert auf der von Richards und Merigold² ausgeführten Analyse des Uranbromids, welche sicherlich als die beste und zuverlässigste der bisher publizierten Bestimmungen dieser Konstante erscheint. Bezüglich der Kritik der früheren diese Frage betreffenden Untersuchungen kann auf die ausführliche Besprechung dieses Gegenstandes in der Publikation von Richards und Merigold verwiesen werden.

In jüngster Zeit wurden von zwei Seiten Bestimmungen dieses Atomgewichtes ausgeführt, und zwar von Oechsner de Coninck³ und von Paul Lebeau⁴. Auf die erstere dieser Untersuchungen sei nur der Vollständigkeit halber hingewiesen, denn eine Beweiskraft kommt ihr in Anbetracht der Unzulänglichkeit der von Oechsner angewandten Methode, Zersetzung von Uranyloxalat in UO_2 und CO_2 nicht

¹ O. Hönigschmid, diese Sitzungsber., 120, 1617 (1911) und 121, 1973 (1912) und M., 33, 253 (1912) und 34, 283 (1913); E. Haschek und O. Hönigschmid, diese Sitzungsber., 121, 2119 (1912) und M., 33, 351 (1913).

² T. W. Richards und B. S. Merigold, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 31, 235 (1902).

³ Oechsner de Coninck, C. r., 154, 1511 (1912).

⁴ P. Lebeau, C. r., 155, 163 (1912).

zu, trotzdem sie als Mittel einiger, nur mäßig übereinstimmender Analysen wieder den internationalen Wert ergab.

Weit höher ist die Bestimmung von Paul Lebeau einzuschätzen. Er entwässert das Hexahydrat des Uranylнитrat im Phosphorpentoxydvakuum bis zum Dihydrat und zersetzt eine gewogene Menge desselben durch Erhitzen im Vakuum zu UO_2 . Aus der Relation $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{UO}_2$ berechnet er das Atomgewicht und findet als Mittel von sechs sehr gut übereinstimmenden Analysen $\text{U} = 238.5$. Wenn der Beweis dafür erbracht werden könnte, daß tatsächlich ein wohldefiniertes Dihydrat vorliegt und nicht vielleicht Spuren von Wasser zurückgehalten werden, so würde diese Methode in Anbetracht der Einfachheit der Ausführung einen Fortschritt bedeuten. Dieser Beweis kann aber nach meiner Ansicht kaum gelingen, denn wenn auch die gute Übereinstimmung der Resultate ganzer Analysenserien für die Konstanz der Zusammensetzung des Dihydrats zu sprechen scheint, so kann doch, da immer wieder unter denselben Bedingungen gearbeitet wurde, der gleiche oder nahezu gleiche Fehler unterlaufen. Nicht umsonst vertritt Richards die Ansicht, daß eine kristallwasserhaltige Substanz nur durch Erhitzung bis zum Schmelzen zuverlässig entwässert werden kann. Die Entwässerung des Uranylнитrats nach Lebeau muß aber bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden, und da erscheint es mehr als wahrscheinlich, daß Spuren von Wasser zurückgehalten werden, was natürlich eine Erhöhung des Atomgewichtes bedingen würde.

Bei allen Atomgewichtsbestimmungen haben sich die Methoden, welche auf der Analyse von Halogeniden beruhen, als die besten und zuverlässigsten erwiesen. Deshalb hatte sich auch Richards für die Analyse des Uranobromids entschieden. Der Durchführung stellten sich große Schwierigkeiten entgegen, die zunächst rein äußerlicher Natur waren, nämlich das Gefäßmaterial betrafen. Er war genötigt, das Uranobromid in Hartglas- oder Porzellanröhren darzustellen, dem besten damals zur Verfügung stehenden Material. Nun wird aber sowohl Glas als auch Porzellan von Brom bei der hohen Versuchstemperatur — Gelbglut — angegriffen, was

eine Verunreinigung des sublimierten UBr_4 zur Folge hat. Richards war daher genötigt, eine Korrektur für NaBr anzubringen, das aus dem Gefäßmaterial in sein Analysenpräparat gelangt war. Dazu kommt aber noch, daß das Uranobromid selbst Glas und Porzellan angreift, wobei es teilweise in UO_2Br_2 übergeht. Für diesen Fehler ist keine Korrektur möglich, da sie sich nicht berechnen läßt, und doch wird dadurch eine Erhöhung des gesuchten Atomgewichtes bewirkt.

Richards¹ will deshalb auch gar nicht seine Zahl als das definitive Atomgewicht des Urans angesehen haben, sondern er will mit seiner Untersuchung den nach seiner Meinung besten Weg zur Bestimmung dieser Größe gewiesen haben.

Eine Vervollkommnung dieser Methode erschien jetzt, wo im Quarzglas ein bei hoher Temperatur sehr widerstandsfähiges Gefäßmaterial zur Verfügung steht, möglich. Ich habe deshalb zunächst die Frage studiert, wie sich Quarzglas gegen UBr_4 bei hohen Temperaturen verhält, und stellte hierbei fest, daß UBr_4 in Quarzröhren sublimiert und geschmolzen werden kann, ohne daß diese im geringsten angegriffen werden. Daraufhin konstruierte ich einen Apparat, der es mir ermöglichte, UBr_4 durch Erhitzen eines Gemisches von Uranoxyd und Zuckerkohle im Bromdampf darzustellen, es durch nochmalige Sublimation im Bromdampf oder in reinem Stickstoff zu reinigen, in einem geeigneten Quarzröhrchen zu schmelzen und dieses, ohne es an die Außenluft zu bringen, in sein Wägegläschen in absolut trockenem Luftstrom einzuschließen. So konnte das Bromid vollständig gefahrlos genauestens ausgewogen werden.

Reinigung der Materialien.

Wasser. Alles für die Untersuchung verwendete Wasser wurde aus dem destillierten Wasser des Laboratoriums durch

¹ Richards und Merigold, Proc. Am. Acad. of Arts and Sc. 37, 395 (1902). »Hence it seems not unlikely that the atomic weight of uranium is really as low as 238.53. Nevertheless the question cannot be looked upon as conclusively settled.«

weitere zweimalige Destillation, und zwar zuerst mit alka-
lischem Permanganat und ein zweites Mal mit etwas Schwefel-
säure, dargestellt, wobei zur Kondensation Kühler aus reinem
Blockzinn Verwendung fanden, die ohne Kork- oder Kautschuk-
verbindung direkt in den verengten Hals des Destillations-
kolbens eingesetzt wurden; gesammelt wurde das Destillat
in gedämpften Glaskolben aus Jenaglas.

Salpetersäure. Konzentrierte reinste Salpetersäure des
Handels wurde mittels Quarkühlers destilliert, wobei die
ersten zwei Drittel des Destillats verworfen und nur das
letzte Drittel, das zuverlässig frei von Halogenen war, ver-
wendet wurde.

Brom. Diese Substanz wurde durch Zersetzung eines
Gemisches von chemisch reinem Kaliumbromid und -bromat
(Kahlbaum) mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen;
zur weiteren Reinigung wurde es in einer konzentrierten
Lösung von Calciumbromid gelöst und abdestilliert, wobei
die letzten Spuren von etwa vorhandenem Chlor entfernt
werden mußten. Das Calciumbromid wurde nach Stas durch
Einwirkung von reinstem Brom, herrührend von einer früheren
Darstellung, auf ein Gemisch von reinstem, aus gefällttem
Calciumcarbonat hergestellten Kalk und Ammoniak bereitet.
Das abdestillierte Brom wurde möglichst von Wasser befreit
und sodann mit geschmolzenem Calciumbromid behufs
weiterer Trocknung zusammengebracht und davon erst
unmittelbar vor der Einfüllung in den Apparat mittels eines
Platintrichters und Konus abfiltriert.

Silber. Die Darstellung von reinem Silber ist von
Richards und seiner Schule zu wiederholten Malen be-
schrieben worden, so daß es genügen wird, den befolgten
Arbeitsgang in großen Umrissen wiederzugeben. Es standen
zwei Silberproben zur Verfügung, die nach verschiedenen
Methoden gewonnen waren.

I. Reinstes Silbernitrat des Handels wurde durch fünf-
malige Krystallisation aus verdünnter Salpetersäure gereinigt.
Es wurde hierzu in heißem Wasser gelöst, aus der kon-
zentrierten Lösung durch frisch destillierte Salpetersäure in
kleinkrystalliner Form ausgefällt und mittels der Zentrifuge

eine Verunreinigung des sublimierten UBr_4 zur Folge hat. Richards war daher genötigt, eine Korrektur für NaBr anzubringen, das aus dem Gefäßmaterial in sein Analysenpräparat gelangt war. Dazu kommt aber noch, daß das Uranobromid selbst Glas und Porzellan angreift, wobei es teilweise in UO_2Br_2 übergeht. Für diesen Fehler ist keine Korrektur möglich, da sie sich nicht berechnen läßt, und doch wird dadurch eine Erhöhung des gesuchten Atomgewichtes bewirkt.

Richards¹ will deshalb auch gar nicht seine Zahl als das definitive Atomgewicht des Urans angesehen haben, sondern er will mit seiner Untersuchung den nach seiner Meinung besten Weg zur Bestimmung dieser Größe gewiesen haben.

Eine Vervollkommnung dieser Methode erschien jetzt, wo im Quarzglas ein bei hoher Temperatur sehr widerstandsfähiges Gefäßmaterial zur Verfügung steht, möglich. Ich habe deshalb zunächst die Frage studiert, wie sich Quarzglas gegen UBr_4 bei hohen Temperaturen verhält, und stellte hierbei fest, daß UBr_4 in Quarzröhren sublimiert und geschmolzen werden kann, ohne daß diese im geringsten angegriffen werden. Daraufhin konstruierte ich einen Apparat, der es mir ermöglichte, UBr_4 durch Erhitzen eines Gemisches von Uranoxyd und Zuckerkohle im Bromdampf darzustellen, es durch nochmalige Sublimation im Bromdampf oder in reinem Stickstoff zu reinigen, in einem geeigneten Quarzröhrchen zu schmelzen und dieses, ohne es an die Außenluft zu bringen, in sein Wägegläschen in absolut trockenem Luftstrom einzuschließen. So konnte das Bromid vollständig gefahrlos genauestens ausgewogen werden.

Reinigung der Materialien.

Wasser. Alles für die Untersuchung verwendete Wasser wurde aus dem destillierten Wasser des Laboratoriums durch

¹ Richards und Merigold, Proc. Am. Acad. of Arts and Sc. 37, 395 (1902). »Hence it seems not unlikely that the atomic weight of uranium is really as low as 238.53. Nevertheless the question cannot be looked upon as conclusively settled.«

weitere zweimalige Destillation, und zwar zuerst mit alka-
lischem Permanganat und ein zweites Mal mit etwas Schwefel-
säure, dargestellt, wobei zur Kondensation Kühler aus reinem
Blockzinn Verwendung fanden, die ohne Kork- oder Kautschuk-
verbindung direkt in den verengten Hals des Destillations-
kolbens eingesetzt wurden; gesammelt wurde das Destillat
in gedämpften Glaskolben aus Jenaglas.

Salpetersäure. Konzentrierte reinste Salpetersäure des
Handels wurde mittels Quarkühlers destilliert, wobei die
ersten zwei Drittel des Destillats verworfen und nur das
letzte Drittel, das zuverlässig frei von Halogenen war, ver-
wendet wurde.

Brom. Diese Substanz wurde durch Zersetzung eines
Gemisches von chemisch reinem Kaliumbromid und -bromat
(Kahlbaum) mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen;
zur weiteren Reinigung wurde es in einer konzentrierten
Lösung von Calciumbromid gelöst und abdestilliert, wobei
die letzten Spuren von etwa vorhandenem Chlor entfernt
werden mußten. Das Calciumbromid wurde nach Stas durch
Einwirkung von reinstem Brom, herrührend von einer früheren
Darstellung, auf ein Gemisch von reinstem, aus gefällttem
Calciumcarbonat hergestellten Kalk und Ammoniak bereitet.
Das abdestillierte Brom wurde möglichst von Wasser befreit
und sodann mit geschmolzenem Calciumbromid behufs
weiterer Trocknung zusammengebracht und davon erst
unmittelbar vor der Einfüllung in den Apparat mittels eines
Platintrichters und Konus abfiltriert.

Silber. Die Darstellung von reinem Silber ist von
Richards und seiner Schule zu wiederholten Malen be-
schrieben worden, so daß es genügen wird, den befolgten
Arbeitsgang in großen Umrissen wiederzugeben. Es standen
zwei Silberproben zur Verfügung, die nach verschiedenen
Methoden gewonnen waren.

I. Reinstes Silbernitrat des Handels wurde durch fünf-
malige Krystallisation aus verdünnter Salpetersäure gereinigt.
Es wurde hierzu in heißem Wasser gelöst, aus der kon-
zentrierten Lösung durch frisch destillierte Salpetersäure in
kleinkrystalliner Form ausgefällt und mittels der Zentrifuge

in Platintrichtern von der Mutterlauge getrennt. Sodann wurde es in verdünnter Lösung mit reinstem Ammoniumformiat reduziert, das fein verteilte weiße Metallpulver bis zum Verschwinden der Ammoniakreaktion gewaschen, getrocknet und in Schiffchen aus reinstem Kalk zu kleinen Reguli im Wasserstoffstrom geschmolzen; der Wasserstoff wurde durch Elektrolyse einer Kalilauge mit Nickelelektroden gewonnen. (Silber I.)

II. Die Mutterlaugen von der Krystallisation des Silbernitrates, welches zur Darstellung des Silbers I. gedient hatte, wurden mit Salzsäure gefällt, das Chlorid gewaschen, in Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung nach erfolgter Filtration wieder mit Salpetersäure gefällt; das so erhaltene Silberchlorid wurde mit reinster Saccharose in alkalischer Lösung reduziert. Das gut gewaschene und getrocknete Metall wurde auf einem flachen Tiegel aus reinstem Kalk direkt mit der Gebläseflamme geschmolzen. Die so erhaltenen großen Silberreguli dienten als Anode zur elektrolytischen Abscheidung des Silbers aus einem Elektrolyten von reinstem Silbernitrat. Das krystallisierte Elektrolytsilber wurde wieder im Wasserstoffstrome geschmolzen, die kleinen Reguli mit Salpetersäure geätzt, sorgfältigst gewaschen und bei 400° getrocknet. (Silber II.)

Wasserstoffsuperoxyd. Merck's Perhydrol hinterläßt beim Eindampfen keinen Rückstand, ist auch frei von Schwefelsäure und somit ohne weitere Reinigung anwendbar. Es wurde auf das zirka zehnfache Volumen verdünnt und der Gehalt dieser etwa dreiprozentigen Lösung durch Titration mit Permanganat genau ermittelt.

Stickstoff. Es wurde in Stahlzylindern komprimierter Stickstoff verwendet, nachdem sich bei der analytischen Untersuchung desselben ergeben hatte, daß er nur zirka 0.5 % Sauerstoff enthalte; um ihn davon zu befreien, wurde er bei 400° über Kupfernetzspiralen von insgesamt 50 cm Länge geleitet.

Zuckerkohle. Die benötigte Kohle wurde aus reinster Saccharose (Kahlbaum) durch Verkohlung in einer Platinschale hergestellt. Sie wurde in einer reinen Achatschale feinst zerrieben und nun nach den Angaben von T. W. Richards¹ in

¹ T. W. Richards und B. Merigold, l. c.

einem Quarzrohr im Bromstrome so lange auf helle Rotglut erhitzt, als noch das Brom von der Kohle unter Bildung von Bromwasserstoff aufgebraucht wurde. Die Erhitzung wurde dann in reinem Stickstoffstrome so lange fortgesetzt, bis kein Bromwasserstoff mehr abgegeben wurde. Durch diese Behandlung wird die Kohle von allen Verunreinigungen befreit, die etwa bei der Darstellung des Uranobromids in Form flüchtiger Bromide abgegeben werden könnten. Die Kohle verbrannte vollkommen rückstandsfrei.

Das Uranmaterial. Es wurden zwei Uranpräparate verschiedener Provenienz verwendet, die in der Folge mit *A* und *B* bezeichnet werden sollen.

Das Uranpräparat *A* wurde in folgender Weise hergestellt und gereinigt: Reinstes Uranylnitrat des Handels wurde in verdünnter Lösung mit Ammoniak gefällt, das Uranat durch Dekantation gewaschen, in Salzsäure gelöst und in diese Lösung Schwefelwasserstoff in der Wärme bis zur Sättigung eingeleitet. Der entstandene kleine Niederschlag und der ausgeschiedene Schwefel wurden abfiltriert, das Filtrat mit Ammoniak neutralisiert und mit überschüssigem Ammoniumcarbonat versetzt, bis der anfänglich entstandene Niederschlag wieder gelöst war. Die Lösung wurde von den eventuell abgeschiedenen Sesquioxiden abfiltriert, hierauf mit Salzsäure das Carbonat zersetzt, mit Ammoniak neutralisiert und nun mit reinstem Schwefelammon das Uranylsulfid gefällt. Dieses wurde einige Male mit einer verdünnten Lösung von Schwefelammonium gewaschen, das Waschwasser durch Dekantation und Filtration möglichst entfernt und schließlich der Sulfidniederschlag in Salpetersäure gelöst. Durch Konzentrierung der Lösung wurde das Uranylnitrat zur Krystallisation gebracht, aus der konzentrierten Lösung dieses Nitrates mittels reinster Oxalsäure das Oxalat gefällt, in Platintrichtern durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreit und in Platinschalen im elektrischen Muffelofen calciniert. Das so erhaltene Oxyd wurde mit ganz verdünnter Salzsäure ausgekocht, um etwa vorhandene Alkalisalze zu entfernen. Durch Auflösen des Oxyds in Salpetersäure wurde wieder Uranylnitrat hergestellt und dieses achtmal in Platinschalen aus

verdünnter Salpetersäure krystallisiert und jedesmal in Platintrichtern zentrifugiert. Das sicherlich schon ganz reine Nitrat wurde entsprechend einer Vorschrift von P. Lebeau¹ im Phosphorpentoxydvakuum bis zum Dihydrat entwässert und dieses in absolutem Äther gelöst, wobei gar kein Rückstand blieb und auch keine Schichtenbildung erfolgte, wie es sonst beim Hexahydrat geschieht. Aus der mit Wasser versetzten ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert und nunmehr das Nitrat noch zweimal krystallisiert. Schließlich wurde es wieder als Oxalat gefällt und dieses durch Erhitzen in schwarzes, sehr lockeres Oxyd verwandelt, das sich sehr gut zur Darstellung des Bromids eignet.

Das Präparat *B* wurde mir von Direktor L. Haitinger zur Verfügung gestellt. Über dessen Veranlassung hatte Dr. Hoernes 3 kg Kaliumuranooxalat fraktioniert krystallisiert. Ich erhielt zirka 500 g der Mittelfraktion der XVI. Krystallisationsreihe sowie eine kleine Menge der Kopffraktion, die ich mit *B*₁ bezeichnete. Für die Überlassung dieses kostbaren Präparates sei Herrn Direktor Haitinger auch an dieser Stelle mein wärmster Dank ausgesprochen.

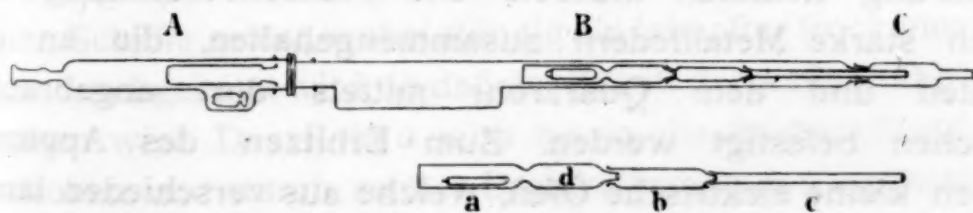
Das Kaliumuranooxalat verarbeitete ich in folgender Weise: Durch Salpetersäure wurde das Uranooxalat gefällt, durch Dekantation gewaschen, in reinstem Ammonooxalat gelöst, neuerdings mit Salpetersäure gefällt, gewaschen und endlich durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Salpetersäure in Uranyl nitrat verwandelt. Dieses wurde in genau gleicher Weise weiter gereinigt wie das Präparat *A* nach der Auflösung des Uranosulfids in Salpetersäure.

Darstellung des Uranobromids.

Zur Darstellung des Uranobromids diente der in der bestehenden Zeichnung in der Ansicht von oben wiedergegebene Apparat; er stellt eine Modifikation des Richards'schen Einfüllapparates dar. Mittels des in der Zeichnung ersichtlichen Schliffes wird er an ein Trockensystem angeschlossen,

¹ P. Lebeau, Privatmitteilung.

welches je nach der Stellung gewisser Glashähne gestattet, den Apparat mit absolut trockener Luft, Stickstoff oder Bromdampf zu füllen. Dieser komplizierte Trockenapparat wurde in ähnlicher Ausführung schon öfter beschrieben und abgebildet, weshalb es genügt, hier auf die betreffenden Literaturstellen¹ zu verweisen. Die mittels Wasserstrahlpumpe in den Apparat gepreßte Luft wurde zunächst mit alkalischem Permanganat gewaschen, passierte dann ein 1 m langes, mit geschmolzenem Ätzkali gefälltes Rohr und ein U-Rohr, das im Sauerstoff sublimiertes Phosphorpentoxyd enthielt. Der Stickstoff wurde, nachdem er von Stauerstoff befreit war, durch ein Trockensystem geleitet, bestehend aus drei mit Glaskugeln und konzentrierter Schwefelsäure beschickten Glastürmen, und gelangte von da in dasselbe Phosphorpentoxydrohr, welches zur Trocknung der Luft diente. Zur Füllung des Apparates mit Bromdampf wurde trockener Stickstoff durch einen mit Brom beschickten Kolben geleitet; da das Brom nur mit Calciumbromid getrocknet war, somit noch Spuren von Feuchtigkeit enthalten konnte, so wurde der mit Bromdampf beladene Stickstoff nochmals durch ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes langes U-Rohr geleitet. Dieses Phosphorpentoxyd wurde vorher 3 Stunden lang in einem Bromstrom auf zirka 200 bis 250° erhitzt, so daß wohl kaum zu befürchten war, daß es bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom irgend welche flüchtigen Phosphorbromverbindungen geben könnte. Alle Teile dieses Trockenapparates waren aneinandergeschmolzen oder durch lange Glasschliffe verbunden, während Gummiverbindungen absolut vermieden waren.



Der Einfüllapparat besteht im wesentlichen aus zwei Teilen, dem Glasteile A und dem Quarzrohre B mit der Vor-

¹ Z. B. Baxter und Thorvaldson, Zeitschr. für anorg. Chemie, 70, 335 (1911); Hönigschmid, M., 34, 295 (1913).

lage C. Der Glasteil *A* dient zur Aufnahme des Wägeglasses und dessen Stöpsels; mittels breiten Flanschschliffes wird dieser Teil mit dem Quarzrohr *B* verbunden, das mit einer seitlichen sackartigen Ausbauchung versehen ist, die eine Höhe gleich der einfachen und eine Breite gleich der doppelten Rohrweite besitzt; die breiten Wände derselben sind planparallel. Die beiläufigen Dimensionen sind: Gesamtlänge des Rohres *B* zirka 50 cm, innere Weite 20 mm, Länge der Ausbuchtung 17 cm.

In dieses Quarzrohr wird ein System von drei Quarzröhren geschoben, die mittels Schliffen miteinander verbunden werden. Dieses Rohrsystem ist in der Zeichnung nochmals für sich allein, und zwar in der Seitenansicht wiedergegeben. In das Rohr *a*, welches in der Mitte mit einer Einschnürung versehen ist, wird das mit dem Gemisch von Oxyd und Kohle beschickte Quarzschiffchen eingeschoben. Das Rohr *b*, welches in dem erwähnten Wägeglas gewogen wird, dient zur Aufnahme des reinen geschmolzenen Uranobromids; das Rohr *c* hat den Zweck, die nicht kondensierten Bromiddämpfe in die Vorlage abzuführen, weshalb es auch bei montiertem Apparat in dieselbe hineinragt.

Zur Ausführung eines Versuches wird zunächst das Quarzröhrchen *b* in seinem Wägeglas ausgewogen, sodann wird der Apparat in der angedeuteten Weise zusammengesetzt, das Quarzschiffchen mit einem in der Achatschale innig verriebenen Gemisch von 1 Teil Zuckerkohle und 4 Teilen Oxyd beschickt und in das Rohr *a* eingeschoben. Der Flanschschliff wird mit syrupösem Phosphorpentoxyd gedichtet, ebenso alle Hähne, welche mit Bromdampf in Berührung kommen müssen. Die Flanschverbindung wird durch starke Metallfedern zusammengehalten, die an dem Glasteil und dem Quarzrohr mittels dort angebrachter Hähchen befestigt werden. Zum Erhitzen des Apparates dienen kleine elektrische Öfen, welche aus verschiedenen langen Quarzröhren mit Nichromwicklung bestehen und sich leicht in der ganzen Länge des Quarzrohres bis zu der Ausbuchtung verschieben lassen.

Der so zusammengestellte Apparat wird nun zunächst mit Stickstoff gefüllt und das Quarzrohr von der Ausbuchtung

an in seiner ganzen Länge erhitzt, um die Substanz zu trocknen. Sodann wird Brom mittels eines Stickstoffstromes eingeleitet und die Öfen so verschoben, daß das ganze Röhrensystem bis auf den Teil *d* des Rohres *a* erhitzt werden kann. Die Temperatur wird auf Gelbglut gesteigert, worauf bald die Bildung des Bromids beginnt, das sich in *d* kondensiert. Die Röhren *b* und *c* bleiben vollkommen sauber und nur eine geringe Menge Bromid sammelt sich in der Vorlage *C*. In einer Stunde haben sich etwa 5 g Bromid gebildet. Nunmehr werden die Öfen so verschoben, daß das gewogene Röhrchen *b* kalt bleibt und andererseits das Sublimat in *d* erhitzt wird. Durch Erhitzen auf Gelbglut kann das Sublimat aus *d* nach *b* destilliert werden. Diese zweite Sublimation wird nun entweder in Bromdampf oder in reinem Stickstoff vorgenommen. Um das Bromid möglichst ohne Verlust und ohne es zu lange hoher Temperatur auszusetzen, zu schmelzen, wird nach Beendigung der Sublimation das ganze Röhrensystem mittels eines durch die Vorlage *C* eingeführten Quarzstabes, so lange noch alle Öfen auf die Höchsttemperatur erhitzt sind, gegen die Ausbauchung zu vorgeschoben, so daß das Röhrchen *b* samt dem Bromid an die heißeste Stelle des Apparates kommt. In wenigen Augenblicken schmilzt das Sublimat zusammen und darauf werden die Öfen sofort abgestellt und fortgezogen. Eine unnötige Überhitzung des Bromids wird hierdurch vermieden. Die Abkühlung wird im Stickstoffstrom bewirkt und der Apparat sodann mit trockener Luft gefüllt. Beim Auseinandernehmen des Röhrensystems wird zunächst die Vorlage *C* entfernt und nun mittels eines langen, mit einem Häkchen versehenen Glasstabes die einzelnen Schliffe gelöst, wobei ständig ein lebhafter trockener Luftstrom durchgeleitet wird, so daß der Zutritt der Außenluft hintangehalten wird. Das Rohr *a* wird bis in die Ausbauchung vorgeschoben und durch sanftes Drehen des ganzen Apparates in diese gleiten gelassen. Dann wird das Röhrchen *b* mit dem geschmolzenen Sublimat in sein Wägegglas geschoben und dieses in üblicher Weise verschlossen. Die ganze Operation nimmt vom Momente des Anheizens an bis zum Auseinandernehmen des Apparates nicht mehr als drei Stunden in Anspruch.

Der Apparat funktioniert vollkommen tadellos. Dabei ist zu bemerken, daß das zur Aufnahme des geschmolzenen Uranobromids bestimmte Quarzröhrchen im Laufe zahlreicher Analysen sein Gewicht nur um 0.05 bis 0.1 mg ändert, woraus der sichere Schluß zu ziehen ist, daß das Quarz bei der angewandten Temperatur von Uranobromid nicht angegriffen wird.

Analysenmethoden.

Das Bromid wurde in seinem Wägegglas, nachdem es mindestens zwei Stunden im Exsikkator bei der Wage gestanden, mittels Gegengewicht ausgewogen. Der Glasstopfen des Wägeglasses war an der Schlifffläche mit einem feinen Einschnitt versehen, welcher einen Druckausgleich im Innern ermöglichte; dabei schloß er aber doch so dicht, daß eine Diffusion von Außenluft nicht stattfand, denn während der ganzen, längere Zeit in Anspruch nehmenden Wägung war nicht die geringste Gewichtsänderung wahrzunehmen, sobald das Wägegglas nach einem mehrere Minuten langen Verweilen auf der Wagschale einmal zur Gewichtskonstanz gelangt war. Als Gegengewicht diente ein gleiches Wägegglas mit einem Glasröhrchen von der Form und dem Gewichte des Quarzrohres.

Zum Auflösen des Bromids dienten 3 l fassende Erlenmeyerkolben aus Jenaglas mit präzise eingeschliffenen Glasstopfen; in diese wurde zirka 1 l reines Wasser gefüllt und nun bei schief gehaltenem Kolben das Quarzröhrchen mit dem Bromid aus dem Wägegglas ins Wasser gleiten gelassen. Es versteht sich von selbst, daß das Wägegglas unmittelbar über der Öffnung des Kolbens geöffnet und alle Vorsichtsmaßregeln ergriffen wurden, um zu verhindern, daß das Bromid mit feuchter Luft in Berührung komme. Während des Untersinkens füllte sich das Quarzrohr infolge seiner engen Öffnung so langsam mit Wasser, daß es schon ganz unter Wasser gesunken war, bevor dieses zum Bromid gelangte. Die entweichende Luft war somit gezwungen, durch Wasser zu streichen, wodurch ein Verlust an Bromwasserstoff, der sich im ersten Moment der Reaktion zwischen

Bromid und Wasser entwickeln konnte, vermieden wurde. Im übrigen reagiert das geschmolzene Bromid weit weniger heftig mit Wasser als das sublimierte.

Das Bromid löste sich rasch mit grüner Farbe auf. Das Glasröhrchen, welches mit einem Henkel versehen war, ließ sich leicht mittels eines hakenförmig gebogenen Platindrahtes hinausheben und konnte ohne Schwierigkeit gründlichst ausgewaschen werden.

Die grüne Uranolösung mußte zunächst zum Uranylsalz oxydiert werden, da sie Silbernitrat zu Metall reduziert. Diese Oxydation wurde nach den Angaben von T. W. Richards mit Wasserstoffsuperoxyd bewirkt. Die zirka dreiprozentige H_2O_2 -Lösung, deren Gehalt genau bekannt war, wurde nur in ganz geringem Überschusse abgemessen, auf 100 cm^3 verdünnt, mit 1 cm^3 verdünnter Schwefelsäure versetzt und nun allmählich zu der Uranolösung zugefügt. Die Oxydation geht glatt und rasch vor sich, indem die grüne Farbe in das Gelbgrün der Uranylsalze umschlägt. Wie Richards durch direkte Versuche gezeigt hat, ist bei der in der geschilderten Weise bewirkten Oxydation absolut kein Bromverlust zu befürchten.

Zur Bestimmung des Verhältnisses von Uranobromid zu Silberbromid, die auf rein gravimetrischem Wege erfolgte, wurde das zur Fällung benötigte Silber in geringem Überschusse (0.05 g pro Liter) abgewogen, in Salpetersäure gelöst und auf 1000 cm^3 verdünnt; mit dieser Silberlösung wurde in der Dunkelkammer bei gelbem Lichte die Fällung vorgenommen. Das Volumen der Lösung betrug nach der Fällung zirka 2500 cm^3 . Durch wiederholtes langandauerndes Schütteln des verschlossenen Kolbens wurde der Niederschlag zum Zusammenballen und Absitzen gebracht. Nach zirka 48 Stunden, wenn die Lösung vollkommen klar geworden war, wurde sie durch Platin-Gooch-Tiegel filtriert. Durch Dekantation wurde der Niederschlag zehnmal mit schwach salpetersaurem Wasser gewaschen, schließlich im Tiegel gesammelt und im elektrisch geheizten Porzellantrockenschrank 16 Stunden lang bei 270° getrocknet. Bei dieser Temperatur wird von dem Silberbromid jede Spur von Feuchtigkeit abgegeben, denn, wie

zahlreiche Versuche zeigten, konnte beim nachfolgenden Schmelzen des Niederschlages absolut kein Gewichtsverlust konstatiert werden.

Das im Waschwasser gelöste Silberbromid wurde durch Vergleich mit Standardlösungen mit Hilfe des Nephelometers in üblicher Weise bestimmt und im Durchschnitte 0.12 mg pro Liter gefunden.

Nachdem der Tiegel samt Niederschlag mindestens zwei Stunden neben der Wage gestanden, wurde er gewogen, wobei als Gegengewicht ein gleicher Platintiegel diente.

Zur Ermittlung des Verhältnisses von Uranobromid zu Silber wurde das zur Fällung einer genau gewogenen Menge von Uranobromid benötigte Silber unter Zugrundelegung des auf rein gravimetrischem Wege ermittelten Atomgewichtes des Urans genau ausgewogen, in dem hierfür gewöhnlich benutzten Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Kugelkühlrohr in 15 cm^3 frisch destillierter Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, gelöst und bis zur vollständigen Entfernung der salpetrigen Säure erhitzt. Sodann wurde auf 1000 cm^3 verdünnt und diese Lösung quantitativ zu der oxydierten Bromidlösung hinzugefügt. Durch mindestens 15 Minuten langes intensives Schütteln des verschlossenen Kolbens wurde der Silberniederschlag zusammengeballt und fein verteilt. Der Kolben blieb nun im Dunkelraum unter gelegentlich wiederholtem Schütteln mindestens 48 Stunden stehen, bevor die erste Probe der ganz klaren Lösung zur nephelometrischen Bestimmung von überschüssigem Silber- oder Bromion entnommen wurde. Diese Bestimmung wurde in der öfter beschriebenen Weise durch Zufügen von Brom- oder Silberion aus entsprechenden Standardlösungen (0.1 g Ag pro 1000 cm^3) durchgeführt. Nach Beendigung der Titration — es waren zur Erreichung des Endpunktes kaum jemals mehr als 0.1 bis 0.2 mg von Silber oder Brom nötig — wurde zu der Lösung ein Überschuß von Silber zugefügt, und zwar 0.05 g Ag pro 1000 cm^3 der Lösung. Hierdurch wurde das in Lösung gehaltene Silberbromid ausgefällt und nunmehr nach vollständiger Klärung der Flüssigkeit durch Filtration und Wägung des Silber-

bromids die Analyse auf gravimetrischem Wege zu Ende geführt. So wurden von ein und derselben Bromidprobe zwei unabhängige Resultate erhalten, die einander kontrollierten.

Wage und Wägung.

Alle Wägungen werden auf einer Rueprechtwage ausgeführt, welche bis auf 0.01 mg empfindlich war. Diese Wage zeichnet sich durch besondere Konstanz und Gleichmäßigkeit der Schwingungen aus. Zwei unabhängige Wägungen ein und desselben Objektes differieren niemals um mehr als höchstens 0.02 mg . Jedenfalls genügt sie allen Anforderungen, die man an eine Präzisionswage zu stellen berechtigt ist. Besonders zu erwähnen wäre der Präzisionsgewichtssatz, der von Rueprecht über Bestellung eigens hergestellt wurde und der so ausgezeichnet justiert war, daß, wie sich nach der Eichung der Gewichte nach der Methode von T. W. Richards¹ zeigte, bei keinem Gewichtsstück eine größere als 0.03 mg betragende Korrektur anzubringen war. Die Gewichte waren aus gezogenen Messingstäben in einem Stück abgedreht, stark vergoldet und die Justierung durch einen Messingstift bewirkt, der in den Kopf des Gewichtsstückes eingelassen war. Zahlen waren in die Gewichte überhaupt nicht eingraviert oder eingestanz, da sie unnötig sind und nur Veranlassung zur Ansammlung von Schmutz geben. Die gleichen Gewichtsstücke waren durch ganz flache kleine Vertiefungen voneinander unterschieden.

Zur Reduktion der Wägungen auf das Vakuum wurden folgende Korrekturen zur Anwendung gebracht:

	Spezifisches Gewicht	Vakuumkorrektur
Gewichte	8.33	—
Silber	10.494	— 0.000031
Silberbromid	6.473	+ 0.000041
Uranobromid	4.84	+ 0.000103

¹ T. W. Richards, Journ. am. chem. Soc., 22, 144 (1900), und Zeitschr. f. phys. Chemie, 33, 605 (1900).

Resultate der Analysen.

Es erhob sich nun die Frage, ob in der weiter oben geschilderten Weise ein definiertes Uranobromid erhalten werden könne. Zwei Fehlerquellen waren vor allem zu berücksichtigen. Entweder konnte neben dem Tetrabromid durch Addition von Brom ein höheres Bromid entstehen oder durch Dissoziation ein Tribromid. Höhere Uranbromide als das Tetrabromid sind zwar nicht bekannt und alle Versuche, sie darzustellen, blieben resultatlos; doch konnte es immerhin geschehen, daß das geschmolzene Bromid Brom in fester Lösung zurückhält. Das Urantribromid entsteht aus dem Tetrabromid durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei höherer Temperatur. Eine Dissoziation des Tetrabromids beim Erhitzen desselben im Stickstoffstrom war immerhin möglich.

Zur Aufklärung dieser Frage wurden zwei extreme Analysenserien ausgeführt.

1. Das erste Sublimat vom Uranobromid wurde ein zweites Mal in konzentriertem Bromdampf destilliert, geschmolzen und erstarren gelassen. Erst dann wurde der Bromstrom unterbrochen und die Abkühlung in reinem Stickstoff vorgenommen. Hier waren also die günstigsten Bedingungen für eine Bromaddition gegeben. Während des Erstarrens des so behandelten Bromids wurde immer ein Spratzen beobachtet, was vermuten läßt, daß von dem geschmolzenen Bromid Brom gelöst, jedoch beim Abkühlen wenigstens zum größten Teile wieder abgegeben wird.

Einige Analysen dieser Serie wurden mit Bromid ausgeführt, welches in einem Apparat dargestellt war, der nur eine einmalige Sublimation gestattete. Es sind dies die Analysen Nr. 1, 2, 3, 4, 5. Sie gaben die gleichen Werte wie das zweimal sublimierte Bromid, dennoch ist nicht zu leugnen, daß die zweimalige Sublimation eine höhere Garantie für die Reinheit des Bromids bietet.

Bei der zweiten Sublimation im Bromstrom hinterließ das Bromid nur Spuren eines braunschwarzen Rückstandes, vielleicht aus feinen Kohle- und Oxydteilchen bestehend, welche bei der Darstellung des Bromids von den Dämpfen desselben mitgeführt wurden.

I. Analysenserie.

Verhältnis von Uranobromid zu Silberbromid.

Nummer der Analyse	Uran- präparat	Gewicht des geschmolzenen		$\frac{\text{U Br}_4}{4 \text{ Ag Br}}$	Atom- gewicht des Urans Ag 107·88
		U Br ₄	Ag Br		
		im Vakuum			
1	A	3·40006	4·57930	0·742484	238·079
2	B	3·91408	5·27180	0·742456	238·057
3	B	3·73118	5·02536	0·742470	238·068
4	B	4·52766	6·09791	0·742493	238·085
5	B	5·13497	6·91566	0·742513	238·100
6	B	4·68978	6·31652	0·742462	238·062
7	A	3·28480	4·42400	0·742495	238·087
8	A	3·91067	5·26715	0·742464	238·063
		32·59320	43·89770	0·742467	238·075

Verhältnis von Uranobromid zu Silber.

Nummer der Analyse	Silber- präparat	Uran- präparat	Gewicht des geschmolzenen		$\frac{\text{U Br}_4}{4 \text{ Ag}}$	Atom- gewicht des Urans Ag 107·88
			U Br ₄	Ag		
			im Vakuum			
4 a	II.	B	4·52766	3·50286	1·292560	238·102
5 a	I.	B	5·13497	3·97256	1·292609	238·122
6 a	I.	B	4·68978	3·62849	1·292488	238·070
7 a	I.	A	3·28480	2·54131	1·292561	238·102
8 a	I.	A	3·91067	3·02567	1·292497	238·074
9	II.	A	4·16254	3·22038	1·292561	238·102
			25·71042	19·89127	1·292546	238·095

Es war die Möglichkeit, ja sogar die Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß das so dargestellte Bromid noch Spuren von überschüssigem Brom gelöst enthält, wodurch natürlich eine Erniedrigung des Atomgewichtes des Urans bewirkt würde. Die erhaltenen Analysenwerte wären also zu niedrig.

Als Mittel dieser Analysenserie ergibt sich das Atomgewicht des Urans zu $U = 238.085$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.0162 . Dieser Wert stellt ein Minimum für das gesuchte Atomgewicht dar, unterhalb dessen der wahre Wert nicht liegen kann, denn möglicherweise enthielt das Analysenpräparat Spuren überschüssigen Broms und infolgedessen wäre das gefundene Atomgewicht zu niedrig.

2. Bei der Herstellung des Uranobromids für die zweite extreme Versuchsreihe wurde die zweite Sublimation des Bromids in reinem Stickstoff bewirkt und das Sublimat in diesem Gas geschmolzen und abkühlen gelassen. Beim Erstarren der Schmelze wurde unter diesen Versuchsbedingungen niemals ein Spratzen beobachtet. Es erschien deshalb wohl die Gefahr ausgeschlossen, daß überschüssiges Brom von der Schmelze zurückgehalten wird. Andererseits zeigte es sich, daß das Bromid bei der Sublimation im Stickstoff in geringem Maße dissoziiert unter Bildung von Tribromid, das bei der angewandten Versuchstemperatur nicht flüchtig ist und als Rückstand in der Röhre *a* zurückbleibt. Das in dem Quarzröhrchen *b* gesammelte Tetrabromid war aber wohl als reine und definierte Verbindung anzusehen. Beim Schmelzen des Sublimats im Stickstoff mußte ängstlich eine Überhitzung vermieden werden, denn, wie eigens angestellte Versuche zeigten, genügte es, das geschmolzene Bromid kurze Zeit auf helle Rotglut zu erhitzen, um sofort höhere Atomgewichtswerte zu erhalten.

So wurde eine Probe des Bromids aus dem Uranpräparat B_1 so hoch erhitzt, daß die Schmelze nach dem Zurückziehen des Ofens hellrotglühend erschien. Die Analyse ergab das folgende Resultat:

$2.45073 \text{ g } \text{UBr}_4$ gaben $3.31169 \text{ g } \text{AgBr}$; Atomgewicht des Urans $U = 238.27$.

II. Analysenserie.

Verhältnis von Uranobromid zu Silberbromid.

Nummer der Analyse	Uran- präparat	Gewicht des geschmolzenen		$\frac{\text{UBr}_4}{4 \text{ Ag Br}}$	Atom- gewicht des Urans Ag = 107·88
		U Br	Ag Br		
		im Vakuum			
1	A	2·89549	3·89900	0·742623	238·183
2	A	2·82823	3·80830	0·742648	238·202
3	A	3·95050	5·31979	0·742604	238·169
4	A	3·57277	4·81110	0·742609	238·173
5	A	3·91948	5·27803	0·742602	238·167
6	A	3·77074	5·07761	0·742621	238·181
7	A	4·31113	5·80562	0·742578	238·149
8	A	3·33325	4·48823	0·742664	238·214
9	B	5·14622	6·93002	0·742598	238·164
10	B	5·05193	6·80279	0·742626	238·185
11	B	5·33502	7·18387	0·742638	238·194
12	A	4·84910	6·52962	0·742631	238·189
13	A	5·24735	7·06581	0·742639	238·195
14	B ₁	4·56095	6·14204	0·742579	238·149
		58·77216	79·14183	0·742614	238·180

Verhältnis von Uranobromid zu Silber.

Nummer der Analyse	Silber- präparat	Uran- präparat	Gewicht des geschmolzenen		$\frac{\text{UBr}_4}{4 \text{ Ag}}$	Atom- gewicht des Urans Ag = 107·88
			U Br ₄	Ag		
			im Vakuum			
5 a	I.	A	3·91948	3·03190	1·292747	238·182
6 a	II.	A	3·77074	2·91689	1·292726	238·173
7 a	I.	A	4·31113	3·33505	1·292673	238 150
9 a	II.	B	5·14622	3·98089	1·292731	238·175
10 a	I.	B	5·05193	3·90789	1·292751	238·183
11 a	II.	B	5·33502	4·12698	1·292721	238·170
12 a	I.	A	4·84910	3·75106	1·292727	238·174
13 a	II.	A	5·24735	4·05913	1·292727	238·174
14 a	II.	B ₁	4·56095	3·52825	1·292694	238·160
			42·19192	32·63704	1·292722	238·171

Bei der Erhitzung der Schmelze auf die hohe Temperatur war etwa ein Drittel derselben absublimiert und gleichzeitig hatte bereits Dissoziation stattgefunden.

Daß der bei der Sublimation des Bromids im Stickstoff zurückbleibende Rückstand tatsächlich Tribromid ist, konnte dadurch gezeigt werden, daß sich derselbe durch Erhitzen im Bromstrom vollkommen verflüchtigen ließ.

Andrerseits wurde die Frage untersucht, ob die Dauer der zweiten Sublimation auf die Zusammensetzung der Analysensubstanz einen Einfluß ausübe. Es wäre ja immerhin möglich, daß auch die Dämpfe des Bromids bei der hohen Sublimationstemperatur von zirka 1000° , wenn sie nicht sehr rasch aus der heißesten Zone weggeführt werden, eine spurenweise Dissoziation erfahren und sich als ein Gemisch von Tribromid und Tetrabromid kondensieren. Während für gewöhnlich diese zweite Sublimation so geleitet wurde, daß sie, sobald sie einmal begonnen hatte, in etwa 1 bis 2 Minuten beendet war, was durch rasche Steigerung der Temperatur leicht zu erreichen ist, wurde sie einmal absichtlich so langsam, d. h. bei so niedriger Temperatur durchgeführt, daß sie etwa 10 Minuten in Anspruch nahm. Die Analyse dieses Bromids findet sich in der Serie auf p. 69 als Nr. 5. Da sie denselben Wert ergibt wie die übrigen rasch sublimierten Proben des Bromids, so spricht dies wohl für die Annahme, daß Temperatur und Dauer der Sublimation keinen Einfluß auf die Zusammensetzung des Sublimats ausübt.

Die Werte auf p. 69 wurden als Resultate einer ununterbrochenen Analysenserie erhalten.

Die Bestimmung des Verhältnisses von Uranobromid zu Silberbromid ergibt somit als Mittel von 14 Analysen, ausgeführt mit zwei Uranopräparaten verschiedener Provenienz, für das Atomgewicht des Urans den Wert $U = 238.180$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.0151 .

Die Ermittlung des Verhältnisses von Uranobromid zu Silber führt als Mittel von 9 Analysen zu dem Atomgewichtswert $U = 238.171$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.0078 .

Als Gesamtmittel dieser beiden Analysenserien ergibt sich somit als wahrscheinlichstes Atomgewicht des Urans der Wert $U = 238.175$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.0125 , wobei für Silber und Brom die Atomgewichte: $Ag = 107.88$ und $Br = 79.916$ in Rechnung gesetzt wurden.

Die Übereinstimmung der Werte ist in Anbetracht des hohen Atomgewichtswertes eine sehr gute, was eine Bürgschaft dafür ist, daß, so weit die Brombestimmung in Frage kommt, nicht ernsthafte konstante Fehler vorliegen können. Dies ergibt sich auch weiter aus der folgenden Tabelle, in welcher die Verhältnisse von angewandtem Silber und erhaltenem Silberbromid in den verschiedenen zusammengehörigen Analysen wiedergegeben werden.

I. Analysenserie.

Nr. der Analyse	Ag: AgBr
4 und 4 a.....	0.574436
5 » 5 a.....	0.574429
6 » 6 a.....	0.574444
7 » 7 a.....	0.574437
8 » 8 a.....	0.574441

Mittel..0.574439

II. Analysenserie.

Nr. der Analyse	Ag: AgBr
5 und 5 a.....	0.574437
6 » 6 a.....	0.574461
7 » 7 a.....	0.574451
8 » 8 a.....	0.574441
9 » 9 a.....	0.574454
10 » 10 a.....	0.574348
12 » 12 a.....	0.574468
13 » 13 a.....	0.574474

Mittel..0.574454

Baxter¹ fand dieses Verhältnis gelegentlich seiner Atomgewichtsbestimmung des Broms gleich 0·574453, womit der Mittelwert meiner Bestimmungen in ausgezeichneter Übereinstimmung steht.

Zusammenfassung der Resultate.

Es wurde zunächst ein Quarzapparat konstruiert, der es ermöglichte, Uranobromid durch Erhitzen eines Gemisches von Uranoxyd und Kohle im Bromstrom darzustellen, das Bromid ein zweites Mal im Brom- oder reinem Stickstoffstrom zu sublimieren und zu schmelzen. Das in einem geeigneten Quarzröhrchen gesammelte Bromid konnte dann, ohne an die Außenluft gebracht zu werden, im trockenen Luftstrom in sein Wägegglas eingeschlossen und vollkommen gefahrlos genauest ausgewogen werden.

Es wurde dann gezeigt, daß Uranobromid, welches im Bromdampf geschmolzen wurde, dabei Brom auflöst, den größten Teil desselben aber beim Erstarren unter Spratzen wieder abgibt. Analysen, die mit einem so dargestellten Bromid ausgeführt wurden, gaben für das gesuchte Atomgewicht einen offenbar zu niedrigen Wert.

25·71042 g dieses Uranobromids verbrauchten 19·89127 g Silber, entsprechend dem Atomgewicht $U = 238·095$, und 32·59320 g $U Br_4$ gaben 43·89770 g Ag Br, entsprechend dem Atomgewicht $U = 238·075$. Als Mittel ergibt sich daraus für dieses Atomgewicht der Wert 238·085, $\pm 0·0162$. Diese Zahl ist offenbar als ein Minimumwert aufzufassen, unterhalb dessen der wahre Atomgewichtswert des Urans wohl kaum liegen kann, da das zur Analyse verwandte Bromid wahrscheinlich Spuren von überschüssigem Brom gelöst enthielt.

Andrerseits wurde gezeigt, daß das Urantetrabromid bei der Destillation im Stickstoffstrom partiell Dissoziation erleidet zu Tribromid und Brom. Das Tribromid bleibt als nicht flüchtiger Rückstand im Destillationsgefäß zurück. Das Sublimat ist wohl definiertes Uranobromid $U Br_4$, wenn beim

¹ Baxter, Journ. am. chem. Soc., 28, 1322 (1906); Zeitschr. f. anorg. Chemie, 50, 389 (1906).

Schmelzen desselben jede unnötige Überhitzung vermieden wird.

42·19192 g des im Stickstoffstrom resublimierten und geschmolzenen Bromids verbrauchten 32·63704 g Silber, entsprechend dem Atomgewicht $U = 238·171, \pm 0·0078$.

58·77216 g desselben Bromids gaben 79·14183 g Ag Br, entsprechend einem Atomgewicht $U = 238·180, \pm 0·0151$.

Als Gesamtmittel dieser beiden letzten Analysenserien ergibt sich somit der Wert $U = 238·175, \pm 0·0125$, wobei für Silber und Brom die Atomgewichte Ag 107·88 und Br 79·916 in Rechnung gesetzt werden.

Diesen Wert $U = 238·175$ betrachte ich als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Urans. Jedenfalls stellt er offenbar eine obere Grenze dar, oberhalb welcher das Atomgewicht des Urans wohl nicht liegen dürfte. Möglicherweise ist das zur Bestimmung dieses Atomgewichtswertes benutzte Uranobromid infolge der Sublimation im Stickstoff schon spurenweise dissoziiert, was eine Erhöhung des scheinbaren Atomgewichtes zur Folge hätte. Auf Grund der vorliegenden Untersuchung kann aber der Schluß gezogen werden, daß das wahre Atomgewicht des Urans zwischen den extremen Werten $U = 238·085$ und $U = 238·175$ liege, wobei die Wahrscheinlichkeit zugunsten des letzteren Wertes spricht.

Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

LXVI.

Zur Frage der isotopen Elemente

von

Georg v. Hevesy und Fritz Paneth.

(Mit 4 Textfiguren).

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

1. Der Begriff der Isotopie.

Bekanntlich haben die analytisch-chemischen Trennungsmethoden im Fall einiger Radioelemente völlig versagt; es ist niemand gelungen, Radium *D* von Blei, Mesothorium von Radium, Ionium von Thorium zu trennen, ja es war in diesen (sowie noch zahlreichen andern) Fällen nicht einmal möglich, eine noch so geringe Anreicherung zu erzielen. Je mehr vergebliche Versuche bekannt wurden, desto mehr Anhänger gewann die Ansicht, daß es sich hier um eine prinzipielle Untrennbarkeit handle, von ganz anderer Art, als sie z. B. bei den schwer trennbaren seltenen Erden vorliegt. F. Soddy¹ war der erste, der dieser Ansicht scharfen Ausdruck gab durch die Bezeichnung solcher Elemente als »chemisch und physikalisch praktisch identisch« und der auch systematisch nach neuen Fällen solcher Untrennbarkeit unter den Radioelementen suchen ließ.² Besonders auffallend bei den untrenn-

¹ Journ. chem. Soc. (1911), p. 72.

² A. Fleck, Chem. Soc., 103, 381 (1913).

baren Elementen war die Tatsache, daß sie öfters wesentlich verschiedene Atomgewichte haben, was, seitdem die Identität der α -Teilchen mit Heliumatomen bekannt war, sich in vielen Fällen mit Sicherheit berechnen ließ; z. B. muß das allgemein als Blei angesehene Endprodukt der Uranreihe, das »Radium G«, ein anderes Atomgewicht haben als das gewöhnliche Blei.¹ Eine Bestätigung der Richtigkeit dieser Schlüsse haben die neuerdings ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen erbracht,² die bewiesen, daß tatsächlich das Blei aus Pechblende ein merkbar tieferes Atomgewicht hat als das gewöhnliche Blei und das Blei aus Thoriummineralien.

Der Frage der »Identität« verschiedener Elemente wurde eine erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet, als es gelang, auf dieser Grundlage die Radioelemente in das periodische System einzuordnen.³ K. Fajans⁴ hat im Zusammenhang damit darauf hingewiesen, daß diese Anschauung im ganzen periodischen System durchführbar ist und daß möglicherweise auch die gewöhnlichen Elemente Gemische sind. Eine solche Gruppe von Elementen, die denselben Platz im periodischen System einnehmen, hat Fajans mit dem Namen »Plejade« bezeichnet, die einzelnen Glieder wurden von Soddy »isotope« Elemente genannt. Das Fehlen eines Ioniumspektrums in Ionium-Thoriumpräparaten⁵ war kaum anders zu erklären, als durch die Annahme, daß isotope Elemente nicht nur in ihren chemischen Eigenschaften, sondern auch in ihrem Spektrum keine Verschiedenheiten zeigen.

Die Lehre von den isotopen Elementen fand bei Chemikern und Physikern nur schwer Eingang; bei den ersteren wohl hauptsächlich deswegen, weil sie seit Aufstellung des perio-

¹ S. z. B. G. v. Hevesy, *Physik. Zeitschrift*, **14**, 61 (1913).

² Th. W. Richards und M. Lemberg; siehe K. Fajans (*Zeitschr. f. Elektrochemie*, **14**, 449 [1914]) auf dessen Veranlassung diese Untersuchung ausgeführt wurde; O. Hönigschmid (*ebenda* p. 452); M. Curie, *C. R.* **158**, 1676 (1914); F. Soddy, *Journ. Chem. Soc.*, **105**, 1402 (1914).

³ A. S. Russel, *Chem. News*, **107**, 49 (1913); K. Fajans, *Physik. Z.* **14**, 136 (1913); F. Soddy, *Chem. News*, **107**, 97 (1913).

⁴ *Chem. Ber.* **46**, 422 (1913).

⁵ F. Exner und E. Haschek, *diese Sitzungsber.* **121**, 175 (1912); A. S. Russell und R. Rossi, *Proc. Roy. Soc.* **87**, 478 (1912).

dischen Systems gewohnt waren, das Atomgewicht als Fundamenteigenschaft der Elemente anzusehen, bei den letzteren aus dem Grunde, weil kein Fall bekannt war, in dem zwei verschiedene Elemente dasselbe Spektrum zeigten und eine solche Annahme auch mit den herrschenden Vorstellungen von der Entstehung der Spektrallinien schwer vereinbar schien.¹ Diese Bedenken wurden beseitigt und gleichzeitig unsere ganze Vorstellung vom Wesen isotoper Elemente wesentlich vertieft durch die von E. Rutherford² und N. Bohr³ entwickelten Anschauungen über die Konstitution der Atome und durch die Versuche von H. Moseley⁴ über die Röntgenspektren der Elemente. Nach dem Rutherford'schen Atommodell ist die Masse des Atoms auf einem verschwindend kleinen Raum in seinem Mittelpunkt vereinigt, positiv geladen, und die Anzahl dieser positiven Ladungen und nicht das Atomgewicht ist in erster Linie für die Eigenschaften des betreffenden Elements bestimmend. Denn mit der Größe der Ladung des positiven Kerns ist auch die Anzahl der Elektronen gegeben, die den Raum zwischen Kern und Oberfläche des Atoms einnehmen und von ihrer Zahl und Anordnung hängen alle chemischen und physikalischen Eigenschaften des Elementes ab; ausgenommen sind nur Gravitation und Radioaktivität. Es sind verschiedene Anhaltspunkte dafür vorhanden, daß der Kern aus Wasserstoff- und Heliumatomen besteht, doch sind unsere Kenntnisse über seinen Aufbau und seine Stabilitätsbedingungen noch sehr mangelhaft. Eine Instabilität des Kernes hat die radioaktiven Erscheinungen zur Folge und es ist mit der Rutherford-Bohr'schen Theorie sehr gut vereinbar, daß die Kerne zweier Atome gleiche Ladungszahl und gleiche physikalische und chemische Eigenschaften, aber verschiedene Masse und Stabilität haben (z. B. Radium *D* und Blei).

Eine annähernde Ermittlung der Ladungszahl der Kerne wird ermöglicht durch die Versuche über Streuung der

¹ A. Schuster, Nature, 91, 30 (1913).

² Phil. Mag., 21, 669 (1911).

³ Ebenda, 26, 1 (1913).

⁴ Ebenda, 26, 1024 (1913).

α -Teilchen von H. Geiger und E. Marsden¹ und genauer durch die vor kurzem ausgeführte Untersuchung von H. Moseley über Röntgenstrahlenspektren. Die Kenntnis der Wellenlängen der charakteristischen Röntgenstrahlung eines Elementes erlaubt unter gewissen Voraussetzungen die Berechnung der Kernladung und dabei ergab sich, daß diese Ladung stets um 1 steigt, wenn man von einem Platz des periodischen Systems zum nächsthöheren übergeht.² Im allgemeinen bedeutet dies einen Aufstieg zum Element mit dem nächst höheren Atomgewicht, aber auch bei den wenigen Ausnahmen, wo die chemischen Eigenschaften der Elemente dazu zwangen, das Element mit dem niedrigeren Atomgewicht später einzuordnen (z. B. Kobalt und Nickel), erleidet die erwähnte Regel keine Ausnahme und beweist somit, daß es nicht das Atomgewicht, sondern die Ladungszahl ist, welche den Platz eines Elements im periodischen System bestimmt. Dementsprechend lassen sich die einzelnen Plätze durch Angabe der Kernladung numerieren; Aluminium z. B. erhält so die »Atomnummer« 13, Gold die Atomnummer 79 usw., dazwischen sind alle verfügbaren Nummern bereits durch bekannte Elemente vertreten bis auf drei.

Daß es Elemente mit verschiedenem Atomgewicht und gleicher Kernladung gibt, haben E. Rutherford und C. Andrade³ direkt durch Bestimmung des Röntgenspektrums von Radium B bewiesen, welches sich als gleich ergab mit dem bei Blei zu erwartenden.

Isotope Elemente unterscheiden sich nach dieser Anschauung nur durch Struktur und Masse des Kerns. Die Struktur geht in die übliche Physik und Chemie nicht ein, sie ist nur für die Radioaktivität von Bedeutung; die radioaktiven Eigenschaften aber waren es, die überhaupt die Unterscheidung isotoper Elemente ermöglichten, und mit wenigen Ausnahmen (Metaneon, die verschiedenen Bleiarten) sind wir ja auch heute nur in jenen Fällen vom Vorhanden-

¹ Wien. Ber., 121, 2362 (1912).

² Phil. Mag., 26, 1024 (1913) und 27, 705 (1914); Vgl. auch A. van den Broek, Phys. Zeitschr., 14, 32 (1913).

³ Phil. Mag., 27, 854 (1914).

sein solcher isotoper Elemente unterrichtet, in denen wenigstens eines radioaktiv ist. Eine Trennung unter Benutzung der radioaktiven Unterschiede scheint nicht denkbar; anders verhält es sich mit der zweiten Fundamenteigenschaft des Kerns, der Gravitation, welche, wenigstens theoretisch, sowohl Unterscheidung wie Trennung ermöglicht.

Es ist für diese Überlegungen praktisch zwischen Gravitationseigenschaften und Elektroneneigenschaften zu unterscheiden; bei allen Anwendungen der Wage (in erster Linie Atomgewichtsbestimmungen, ferner Löslichkeitsbestimmungen¹ usw.) kommen Verschiedenheiten des Gewichts der Atome unmittelbar zur Geltung und auch die Diffusion im Dampfzustand hängt merklich von der Masse ab und erlaubt sogar eine Trennung; so ist es Ashton² gelungen, Metaneon und Neon zu fraktionieren. Auch das Zentrifugieren ist ein Vorgang, bei dem die Masse zur Geltung kommt, und wird in manchen Fällen zur Trennung dienen können. Dagegen betrachtet die erwähnte Theorie die chemischen Eigenschaften als weitgehend von der Masse unabhängig und ebenso auch das Spektrum und den Radius des Atoms.

Die Unterscheidung zwischen Gravitations- und Elektroneneigenschaften ist natürlich nur in Grenzfällen scharf durchführbar; so ist die Geschwindigkeit der Diffusion in Flüssigkeiten, die erster Linie vom Radius bedingt ist, von der Masse nicht ganz unabhängig³ und nach Bohr soll dasselbe auch von der Rydberg'schen Konstante der Spektralserien gelten;⁴ ein Atomgewichtsunterschied von 1% beeinflusst die letzterwähnte Größe um etwa $\frac{1}{5000}\%$. Auch die Eigenschwingungen der Moleküle im Raumgitter und sonach die spezifischen Wärmen sind möglicherweise bei Isotopen schon merklich verschieden.⁵

¹ K. Fajans, Die Naturwissenschaften, 2, 544 (1914).

² British Ass. Rep., Birmingham, 1913.

³ G. v. Hevesy, Phys. Z., 14, 1209 (1913).

⁴ Phil. Mag., 27, 512 (1914).

⁵ K. Fajans, Die Naturwissenschaften, l. c.

2. Können isotope Elemente einander chemisch vertreten?

Aus dem Gesagten geht hervor, daß isotope Elemente gewiß nicht wirklich identisch sind; es fragt sich nun, ob man sie dennoch als chemisch identisch bezeichnen kann, d. h., ob sie einander in ihrer chemischen Massenwirkung völlig vertreten können. Bekanntlich kommt es bei allen chemischen Reaktionen auf die Konzentration der beteiligten Stoffe an (Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage); wenn Isotope chemisch identisch sind, muß als Konzentration die Summe der vorhandenen isotopen Elemente eingesetzt werden. Z. B. wäre das Löslichkeitsprodukt des bariumfreien Radium-Mesothoriumchlorids in der Form zu schreiben: $[\text{Ra}^{++} + \text{Mesoth}^{++}][\text{Cl}^-]^2 = K$. Die Tatsache der chemischen Untrennbarkeit isotoper Elemente spricht für diese Anschauung, ist aber nicht beweisend; die Radioelemente lassen sich bekanntlich¹ unter Umständen trotz außerordentlich großer Verdünnung mit Niederschlägen ausfällen, wenn das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Radioelementes noch lange nicht erreicht ist. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß die Adsorbierung einer Verbindung mit ihrer Schwerlöslichkeit parallel läuft,² daß also z. B. Radium *D* (isotop mit Blei) von Bariumsulfat deshalb adsorbiert werden muß, weil das Sulfat des Pb wie das des Ba schwerlöslich ist; es wäre eine denkbare Annahme, daß die Ausfällung des Radium *D* mit den verschiedenen Bleiverbindungen gleichfalls eine Adsorption vorstellt auf Grund eines vollkommenen Parallelismus in der Löslichkeit aller Salze. Auch ein vollkommener Isomorphismus aller Verbindungen und Entstehung fester Lösungen könnte zur Erklärung herangezogen werden.³ Bei beiden Erklärungsmöglichkeiten wären Radium *D* und Blei chemisch außerordentlich ähnlich, die Frage aber, ob sie im obigen Sinn vertretbar sind, bliebe noch offen.

¹ Vgl. Fajans u. Beer, Ber. Deutschen chem. Ges., 46, 3486 (1913).

² K. Horovitz u. F. Paneth, diese Sitzungsberichte vom 9. Juli 1914; Zeitschr. f. physik. Chemie, 1915.

³ Adsorptionsversuche, zum mindesten solche an Kohle, eignen sich zur Entscheidung dieser Frage nicht; denn wie H. Freundlich, W. Neu-

Nun gibt es einen besonders anschaulichen Weg, die völlige Vertretbarkeit zu prüfen. Bei elektrochemischen Vorgängen ist ein Potentialsprung definiert durch die Ionenkonzentration des betreffenden Metalles; wenn nun zwei Elemente (*A* und *B*) vertretbar sind, so muß der Zusatz der Ionen des Elementes *B* zu denen von *A* dieselbe Wirkung auf den Potentialsprung ausüben, als ob das Element *A* auf die Ionenkonzentration *A+B* erhöht worden wäre. Z. B. muß der Potentialsprung RaD-Metall | RaD-Nitratlösung durch Bleinitratzusatz im Sinn der Nernst'schen Theorie der galvanischen Stromerzeugung ebenso geändert werden, wie wenn wir die Ra-D-Ionenkonzentration gesteigert hätten und vice versa.

Statt des Elektrodenpotentials eines Metalles läßt sich die nach Le Blanc gleich große Spannung betrachten, bei welcher sich das betreffende Element elektrolytisch abscheiden läßt, die sogenannte Zersetzungsspannung. Es war dies der erste Weg, den wir zur Lösung obiger Frage einschlugen, nämlich die Feststellung, ob die Zersetzungsspannung eines Elementes sich bei Zusatz des isotypen Elementes verschiebt. Die Empfindlichkeit radioaktiver Methoden gestattet, auch die unwägbaren Mengen, die sich stets unterhalb der Zersetzungsspannung abscheiden, quantitativ zu bestimmen und dies bot uns eine zweite Methode, die Frage zu prüfen: wir untersuchten die Änderung dieser Mengen bei Zusatz isotoper Elemente. Die dritte Methode beruhte direkt auf der Messung des Potentialsprungs, den eine RaD-Superoxyd-Elektrode zeigte. Über die Methode der Abscheidung des RaD-Superoxyds, dessen Darstellung aus Emanation uns in sichtbaren Mengen gelungen ist, wird weiter unten Näheres angegeben.

mann und H. Kaempfer (Physik. Zeitschr. 15, 537 [1914]) vor kurzem gezeigt haben, üben die verschiedenartigsten Stoffe auf diese Adsorption einen sehr ähnlichen Einfluß aus. Doch lassen sich den erwähnten Versuchen auch keine Argumente gegen die Vertretbarkeit entnehmen, da es doch sehr gut möglich ist, daß in manchen Fällen die Isotopie zweier Elemente die Adsorption des einen verhindert, auch wenn in andern ein völlig verschiedener Grund dieselbe Wirkung hat. Auch die beobachtete Verdrängung des Uran X durch Thorium ist vom Standpunkt der kinetischen Theorie vollkommen verständlich; einen Gegenbeweis würde sie nur dann bilden, wenn gezeigt werden könnte, daß das Konzentrationsverhältnis Uran X: Thor nachher in der Lösung größer ist als an der Kohlenoberfläche.

3. Untersuchungen über die Vertretbarkeit der Isotopen.

a) Die Zersetzungsspannung von Radioelementen.

Wir haben in Fig. 1 eine Zersetzungsspannungskurve zweiter Art¹ für Radium *E* aufgenommen; die Lösung war an Ra *E* (isotop mit Wismut) ungefähr 10^{-9} normal.

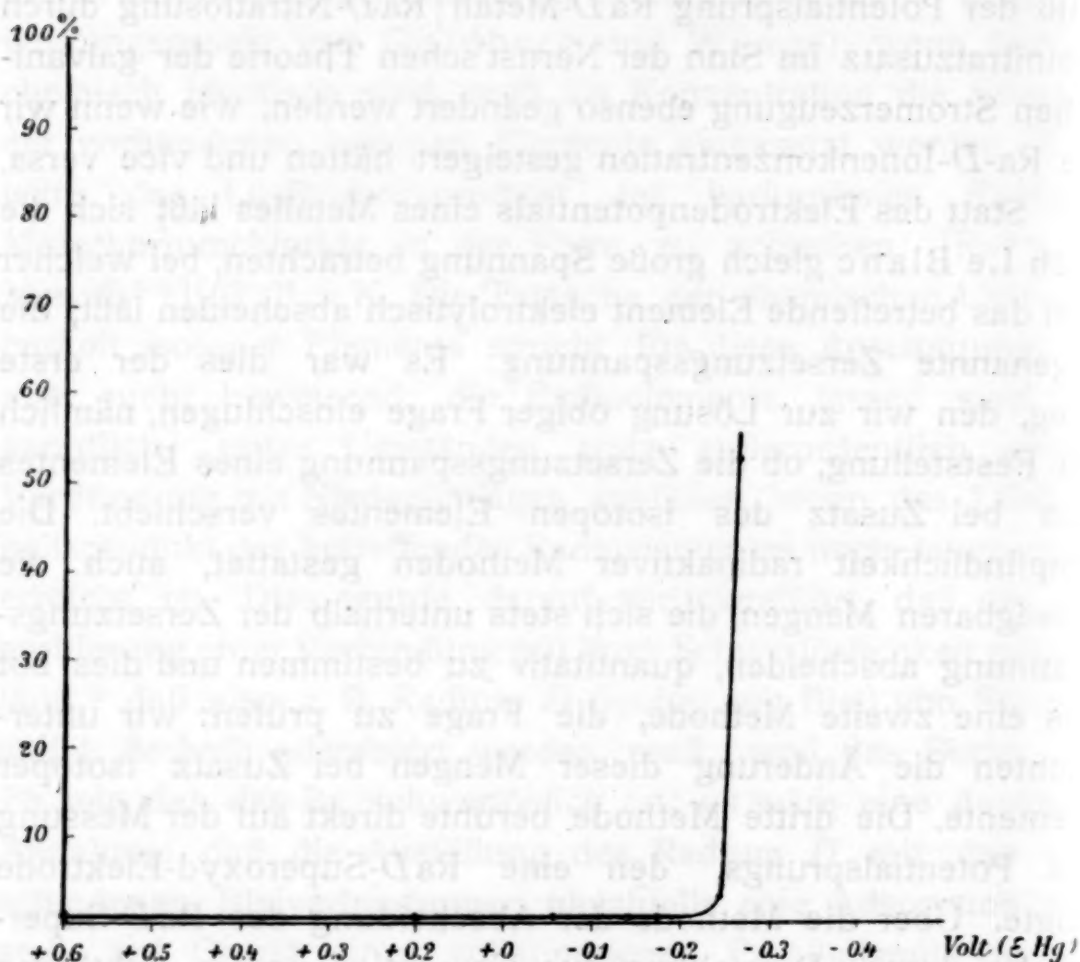


Fig. 1.

Abscheidung des Ra *E* aus wismutfreier Lösung. Die Lösung ist 10^{-9} normal an Ra *E* und $1/10$ normal an HNO_3 .

Man sieht aus der Kurve, daß sich bei jedem Potential etwas Ra *E* abscheidet, das dank der Empfindlichkeit der Meßmethode quantitativ bestimmbar ist, daß aber bei -0.24

¹ Vgl. F. Paneth und G. v. Hevesy, Sitzber. d. Akad. d. Wiss. in Wien 122, S. 1039; Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung, 44, S. 3.

Volt (gegen die Quecksilber-Kalomelelektrode gemessen) eine sprunghafte Zunahme der abgeschiedenen Menge eintritt. Setzen wir nun zur Lösung Wismutnitrat bis zur Erreichung der Normalität ($\text{Bi} + \text{Ra E}$) 10^{-4} zu, so liegt der charakteristische Sprung bei -0.14 , also um 100 Millivolt tiefer (siehe Fig. 2). Nach der Nernst'schen Theorie ist zu erwarten, daß beim dreiwertigen Bi eine Änderung der Kon-

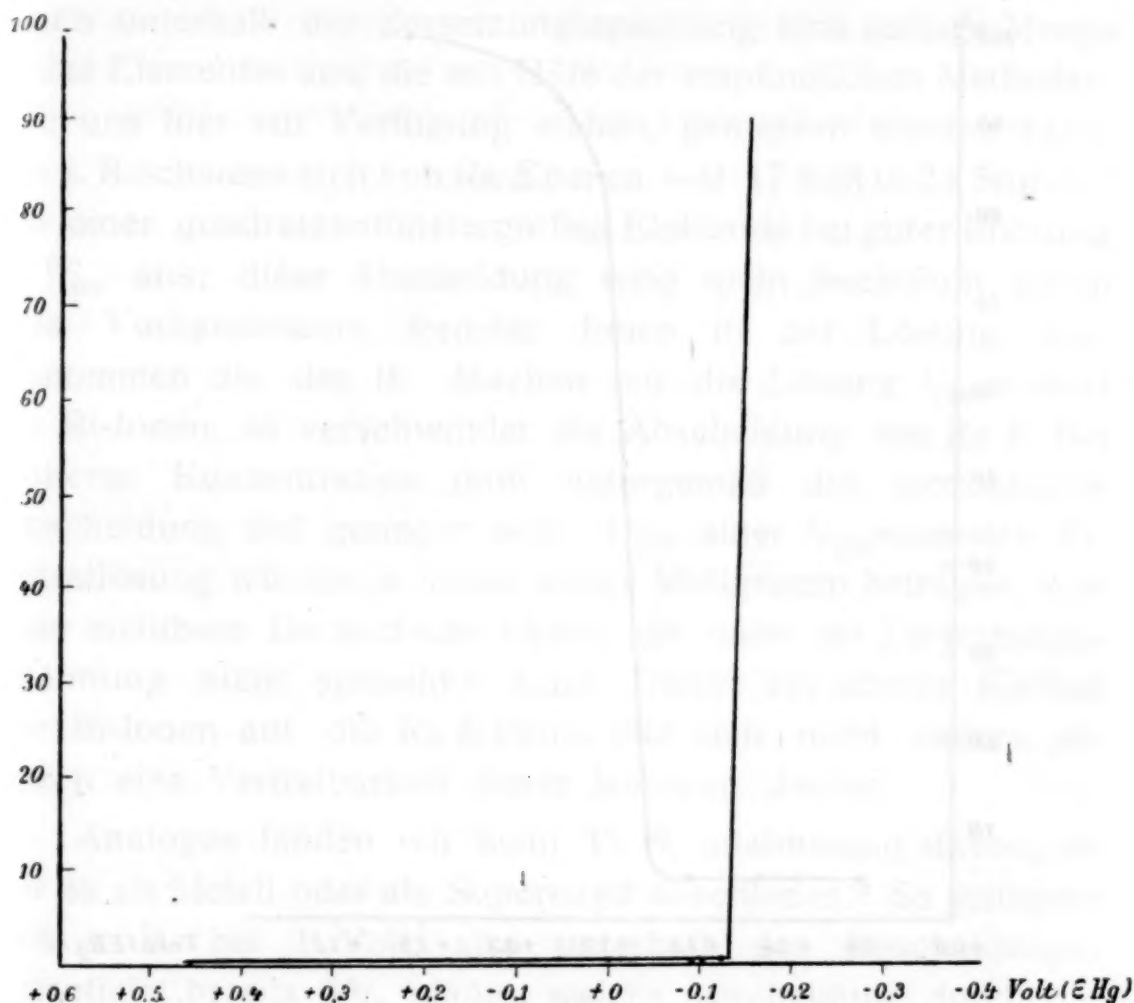


Fig. 2.

Abscheidung des Ra E aus wismuthaltiger Lösung. Die Lösung ist 10^{-9} normal an Ra E und $1/10$ normal an HNO_3 . Gesamtnormalität der Wismutisotopen 10^{-4} .

zentration um eine Zehnerpotenz ein Sinken des Zersetzungspotentials um 18 Millivolt zur Folge habe; in unserm Fall sind daher 90 Millivolt zu erwarten. Der Knick in der Kurve des reinen Ra E ist zwar deutlich, aber immerhin nicht so scharf wie bei $\text{Ra E} + \text{Bi}$, eine Erscheinung, die jedenfalls damit zusammenhängt, daß im ersteren Fall, auch wenn die

ganze vorhandene Menge $Ra E$ abgeschieden würde, die Elektrode noch nicht mit einer Schicht von $Ra E$ überzogen sein könnte.

Die Unschärfe wird bei noch verdünnteren Lösungen, z. B. im Fall unserer $Th B$ -Versuche, noch größer. Die Lösung war an $Th B$ rund 10^{-12} normal. Der Sprung für die Super-

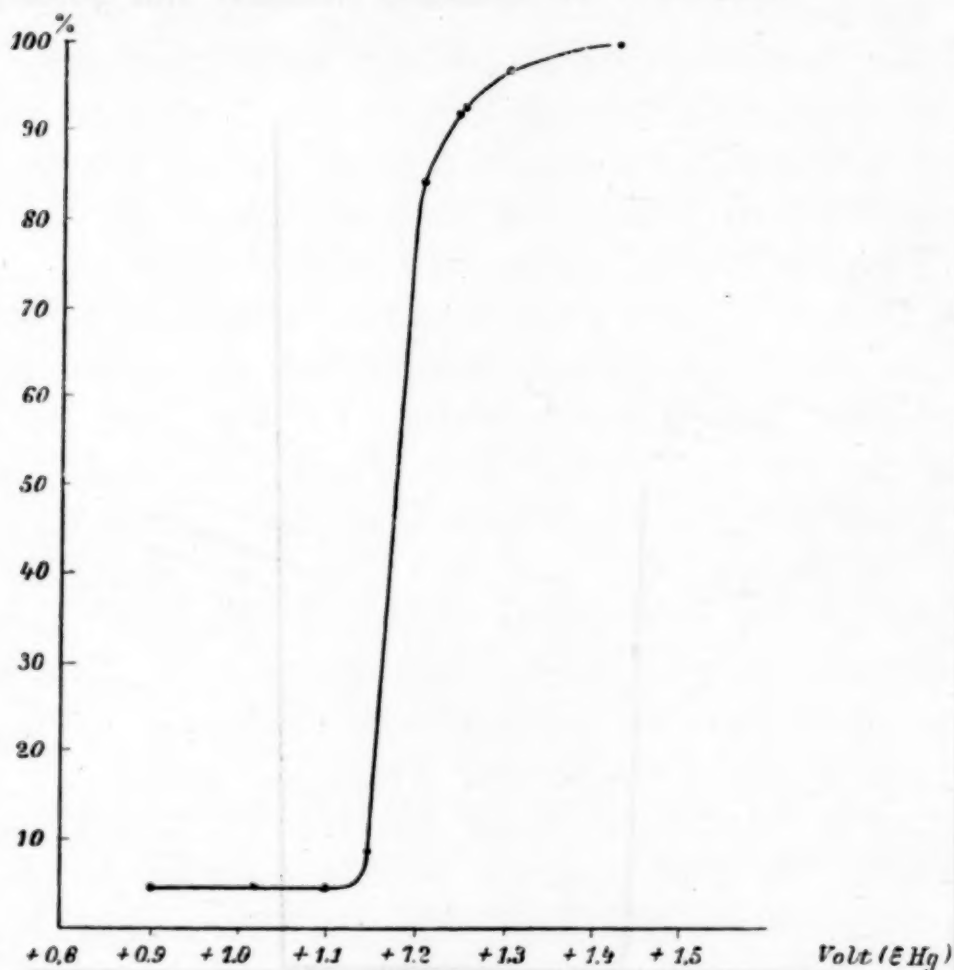


Fig. 3.

Abscheidung des $Th B$ -Superoxyds aus bleifreier Lösung. Die Lösung ist 10^{-12} normal an $Th B$ und $1/1000$ normal an HNO_3 .

oxydabscheidung, die sich leichter verfolgen läßt als die des metallischen $Th B$, liegt bei $+1.13$ Volt (siehe Fig. 3). Da die Zersetzungsspannung in $1/1000$ normaler Bleinitratlösung, die mit PbO_2 gesättigt ist, bei 0.87 liegt, so beträgt die Verschiebung 0.26 Volt. Nach dem Unterschied der Konzentration von 9 Zehnerpotenzen wäre theoretisch eine Differenz von $9 \times 28 = 252$ Millivolt zu erwarten, also ein sehr gut überein-

stimmender Wert.¹ Auf einzelne Schwierigkeiten, die sich bei diesen Bestimmungen ergeben haben, wird bei der Besprechung der experimentellen Details eingegangen werden.

b) Die Abscheidung unterhalb der Zersetzungsspannung.

Wie vor längerer Zeit² gezeigt wurde, scheidet sich auch unterhalb der Zersetzungsspannung eine geringe Menge jedes Elementes aus, die mit Hilfe der empfindlichen Methoden, die uns hier zur Verfügung stehen, gemessen werden kann. So z. B. scheiden sich von Ra E bei ca. -0.17 Volt in 24 Stunden an einer quadratzentimetergroßen Elektrode bei guter Rührung 4 ‰ aus; diese Abscheidung wird nicht beeinflusst durch das Vorhandensein fremder Ionen in der Lösung, ausgenommen die des Bi. Machen wir die Lösung $1/100$ normal an Bi-Ionen, so verschwindet die Abscheidung des Ra E. Bei höherer Konzentration muß naturgemäß die prozentische Abscheidung viel geringer sein; 4 ‰ einer $1/100$ normalen Bi-Nitratlösung würden ja schon einige Milligramm betragen, also eine sichtbare Deckschicht bilden, die unter der Zersetzungsspannung nicht entstehen kann. Dieser spezifische Einfluß der Bi-Ionen auf die Ra E-Ionen läßt sich nicht anders als durch eine Vertretbarkeit dieser Isotopen deuten.

Analoges fanden wir beim Th B, unabhängig davon, ob wir es als Metall oder als Superoxyd abschieden.³ So schlugen sich z. B. bei 1 Volt, also unterhalb des Abscheidungs-potentials, bereits 5 ‰ nieder, welche Abscheidung durch die Anwesenheit von Thallium- oder anderen dem Blei nahe-

¹ Nimmt man als Verschiebung pro Zehnerpotenz den von A. Cumming und R. Abegg (Zeitschrift für Elektrochemie 13, 19 [1907]) experimentell bestimmten Mittelwert von 20 Millivolt an, so ist die Übereinstimmung weniger gut, aber mit Rücksicht auf die großen Fehlerquellen dieser Versuche noch immer leidlich. Ein ähnlicher Mittelwert ergibt sich auch aus unseren weiter unten angegebenen Messungen.

² G. v. Hevesy, Phil. Mag., 23, 628 (1912).

³ Die anodische Abscheidung von Th B bei stark positiven Potentialen wurde durch die Bildung von Th B-Superoxyd erklärt (F. Paneth und G. v. Hevesy, Wiener Akad. Ber., 122, 1037 [1913]).

stehende Ionen in keiner Weise beeinflußt wurde. In $1/100000$ -normaler Bleinitratlösung ging sie schon auf $1/2/00$ herunter und in $1/1000$ -normaler auf einen nicht mehr nachweisbaren Bruchteil. Natürlich findet auch hier eine durch die hohe Konzentration dem absoluten Wert nach gesteigerte Abscheidung statt, aber die Stelle der meisten Th *B*-Atome wird, dem Konzentrationsverhältnis beider entsprechend, durch Bleiatome eingenommen.

c) Direkte Messung einer Ra *D*-Superoxydkette.

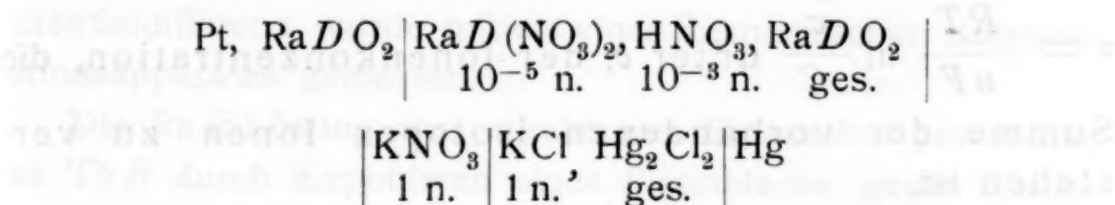
Bei der Frage nach der Isotopie der Elemente ist man meist auf indirekte Methoden wie die oben beschriebenen angewiesen, da kein einziger Fall bekannt ist, wo von zwei Isotopen beide rein in sichtbarer Menge vorliegen. Sichtbare Mengen können nur von relativ langlebigen Elementen zur Verfügung stehen, bei der Gewinnung aus Mineralien werden sie aber stets mit den Isotopen verunreinigt, wie Uran II mit Uran I, Ionium mit Thorium, Mesothorium mit Radium usw. Das Ra *D*, das eine Mittelstellung zwischen langlebigen und kurzlebigen einnimmt, ist bei der Gewinnung aus Pechblende stets mit etwa der 10 millionenfachen Menge Blei vermischt; die uns zur Verfügung stehende beträchtliche Quantität Radiumemanation gab uns aber die Möglichkeit, direkt sichtbare Mengen von Ra *D* zu gewinnen, das vermöge seiner Entstehung aus Emanation, die in Quarzgefäßen zerfallen gelassen wurde, sicher völlig bleifrei war.

Nach Verlauf einiger Wochen wurden die zugeschmolzenen, inzwischen tief braunviolett gefärbten Kolben geöffnet, mit Salpetersäure, die eigens durch einen Quarzkühler destilliert worden war, ausgespült, und die Lösung eingedampft. Dabei wurde dafür Sorge getragen, daß sie bis zur Beendigung der Elektrolyse nur mit Quarz- und nicht mit Glasgefäßen in Berührung kam. Je nach den Bedingungen der Elektrolyse wurde metallisches Ra *D* oder Ra *D*-Superoxyd auf kleinen Platindrähtchen als sichtbarer Beschlag erhalten; Vorversuche ließen uns dieses Resultat erwarten, denn wir überzeugten uns, daß geringere Mengen als $1/1000$ mg Blei als Superoxyd noch deutlich sichtbar und elektromotorisch

wirksam sind, d. h. zum Aufbau einer Kette verwendet werden können.¹ Wir haben mit verschiedenen Emanationsmengen gearbeitet, im Durchschnitt $\frac{1}{2}$ Curie, doch genügen zur Ausführung der Versuche bereits 100 bis 200 Millicurie.

Die Aktivität der Drähte war, wie wir uns durch Messung der α - und β -Strahlung überzeugten, von der für reines, bleifreies Ra D zu erwartenden Größenordnung; übrigens waren unsere Einrichtungen so sehr bleifrei, daß wir eine künstliche Verunreinigung von 10^{-9} gr Pb noch nachweisen konnten.

Wir maßen folgende Kette:



Wir fanden den Wert $+0.884$ Volt. Ein unter denselben Bedingungen gemessenes PbO_2 -Potential in derselben Ra D-Lösung ergab als Mittel 0.888^2 .

Konzentration an Ionen Ra D+Pb	Pb O ₂		Ra D O ₂	
	Potential	Abnahme des Potentials	Potential	Abnahme des Potentials
$\frac{1}{100000}$	0.906	—	0.906	—
$\frac{1}{1000}$	0.874	0.032	0.868	0.038
$\frac{1}{10}$	0.837	0.037	0.838	0.030
Gesamtabnahme des Potentials	—	0.069	—	0.068

¹ Vgl. A. Königsberger und W. J. Müller, Phys. Zeitschr., 6, 849 (1905); 12, 606 (1911).

² Die Ra D (NO₃)₂-Konzentration konnte nur auf etwa eine Zehnerpotenz genau ermittelt werden, so daß nur auf die Übereinstimmung der beiden Potentiale, nicht auf ihre absolute Größe Gewicht gelegt werden soll; die Darstellung der Ra D (NO₃)₂-Lösung geschah durch kathodische Polarisation und dadurch bewirkte Auflösung des elektrolytisch dargestellten Ra D-Superoxyds in einem bekannten Flüssigkeitsvolumen.

Bei einer anderen Versuchsreihe setzten wir allmählich Bleinitrat zu und fanden die vorstehenden elektromotorischen Kräfte (bei 20°).

Man sieht, daß die Ketten innerhalb der Fehlergrenzen identisch sind. Wir wollen darauf weniger Gewicht legen als auf die Tatsache, daß der Zusatz von Pb-Ionen zur Ra *D*-Nitratlösung auf den Potentialsprung des Ra *D*-Superoxyds vollkommen dieselbe Wirkung ausübt, die nach der Nernst'schen Theorie die Ra *D*-Ionen (und nur diese) haben sollten. Dies beweist eindeutig, daß in der Nernst'schen Formel
$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{C}$$
 unter *c*, der Ionenkonzentration, die Summe der vorhandenen isotopen Ionen zu verstehen ist.

Eine besondere Eigenart dieser Ra *D*-Superoxydelektroden verdient noch Erwähnung. Läßt man sie einige Zeit an der Luft stehen, so zeigen sie unmittelbar nach dem Eintauchen ein Potential, das um 1 bis 2 Zehntelvolt höher sein kann, als das sich nach einiger Zeit einstellende konstante Elektrodenpotential. Es hängt dies wahrscheinlich mit der starken Ionisation in der Umgebung des Drahtes zusammen.

d) Experimentelle Einzelheiten.

Die Aufnahme der oben geschilderten Kurven der Zersetzungsspannung von Ra *E* geschah folgendermaßen: in 25 cm³ einer 1/10 normalen Lösung von Salpetersäure tauchten wir zwei quadratzentimetergroße Goldelektroden und polarisierten sie längere Zeit hindurch, bis sich das gewünschte Elektrodenpotential konstant eingestellt hatte. Durch Hindurchleiten eines Stickstoffstromes besorgten wir eine gleichmäßige Bewegung der Flüssigkeit. Nachdem Konstanz des Potentials erreicht war, setzten wir wenige Zehntel Kubikzentimeter einer Ra *E*, beziehungsweise Ra *E* und Bi, enthaltenden Lösung gleichkonzentrierter Salpetersäure zu¹ und ließen den

¹ Der Zusatz so geringer Bi-Mengen, die die Lösung etwa 10⁻⁷ normal machten, bewirkte oft eine anfängliche Änderung des Kathodenpotentials um mehrere Millivolt.

Versuch 24 Stunden im Gang. Nach dieser Zeit wurden die Elektroden ohne Stromunterbrechung herausgenommen, in stets gleicher Weise mit destilliertem Wasser abgespült und in einem Elektroskop gemessen; 5 cm^3 der Lösung wurden auf einem Uhrglas eingedampft und gleichfalls gemessen, woraus sich die prozentische Abscheidung von Ra E berechnen ließ. Ähnlich wurden auch die Th B-Versuche ausgeführt; hier wurde die aktive Lösung zu 100 cm^3 $1/1000$ normaler Salpetersäure zuge-
setzt und die Abscheidung auf entsprechend vorbehandelten Platinelektroden von $4 \times 2\text{ cm}^2$ Fläche vorgenommen. Die Potentialdifferenz wurde mittels eines Siemens'schen Kompensationsapparates gemessen.

Die Ra E-Lösung war direkt aus Emanation gewonnen, das Th B durch Exponieren eines Platinblechs gegen Radiothor. Besondere Sorgfalt wurde im letzteren Fall darauf verwendet, Blei vollständig auszuschließen; einen Teil der Versuche führten wir in Quarzgefäßen und mit speziell für diesen Zweck gereinigtem Wasser¹ aus und untersuchten systematisch die Einwirkung, die Zusatz sehr geringer Bleimengen auf die Abscheidung von Th B unterhalb der Zersetzungsspannung hat.

Folgende Tabelle zeigt deutlich die Abnahme der prozentischen Th B-Abscheidung aus einer $1/1000$ normal-salpetersauren Lösung an Platinelektroden ($+0.4\text{ Volt } E_{\text{Hg}}$) bei zunehmender Bleikonzentration; bei jedem Versuch wurden 4 Elektrodenflächen gemessen und daraus das Mittel genommen.

Gesamtkonzentration der Blei-Isotopen	Abgeschiedene Menge Th B in % der ursprünglich vorhandenen
$5 \cdot 10^{-12}$ normal	0.98 %
10^{-9}	0.75
10^{-7}	0.86
10^{-5}	0.105
10^{-3}	nicht mehr nachweisbar

¹ Die Reinigung des Wassers war die für Atomgewichtsbestimmungen übliche (vgl. O. Hönigschmid, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung, VIII, S. 8).

Man sieht, daß bis zu einer Konzentration der Lösung von 10^{-7} normal die Abscheidung praktisch unverändert bleibt, bei 10^{-5} Normalität ist bereits ein starkes Sinken zu bemerken, und bei 10^{-3} ist die Abscheidung überhaupt nicht mehr meßbar. Diese Methode — die sich durch Wahl kleinerer Elektroden jedenfalls noch verfeinern läßt — gestattet es, sehr geringe Mengen inaktiven Bleis noch nachzuweisen, denn Zusatz eines anderen Elementes, z. B. des dem Blei nahestehenden Thalliums, hat auch in einer Konzentration von 10^{-3} normal keinen merkbaren Einfluß auf die Abscheidung des Th B.

Die Bestimmung der Zersetzungsspannung nach der oben erwähnten Methode hat zur Voraussetzung, daß die Stromstärke groß genug ist, um die Abscheidung der gesamten Menge des Radioelementes innerhalb der Versuchsdauer bewirken zu können. Letztere Bedingung ist, wie leicht ersichtlich, z. B. bei der Elektrolyse einer $1/1000$ normalen Bleinitratlösung bei weitem nicht mehr erfüllt, denn das Elektrodenpotential ist bei unserer Anordnung erreicht bei einer Stromstärke von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ Ampère, welche im Verlauf von 24 Stunden nur einen ganz verschwindenden Bruchteil der vorhandenen Bleiionen zur Ausfällung bringen kann. Dies sei besonders betont, denn beachtet man diesen Punkt nicht, so findet man bei der Ermittlung der Zersetzungsspannung nach der erwähnten Methode (sprungweise Zunahme der ausgeschiedenen Mengen) einen zu hohen Wert. Fig. 4 zeigt z. B. die scheinbare Zersetzungsspannung von Th B aus $1/100000$ normaler Lösung; sie liegt wesentlich höher als berechnet, was wahrscheinlich in dem oben erwähnten Grund seine Erklärung findet.

Wir hoffen, auf manche der hier besprochenen Punkte, besonders auf die Abscheidung unterhalb der Zersetzungsspannung, noch zurückkommen zu können.

4. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Verschiedenheit der Atomgewichte einzelner isotoper Elemente steht, wie bereits oben erwähnt, außer Zweifel. Daraus folgt, daß sie, soweit Gravitationseigenschaften

in Frage kommen, nicht identisch sind, und daß z. B. beim Zentrifugieren Mesothorium leichter von Barium zu trennen sein muß als sein Isotop, das Radium, daß also, von diesem Standpunkt aus betrachtet, Radium dem Barium näher, steht als Mesothorium. Die Frage, ob die chemischen Eigenschaften isotoper Elemente einen ähnlichen Unterschied erkennen lassen,

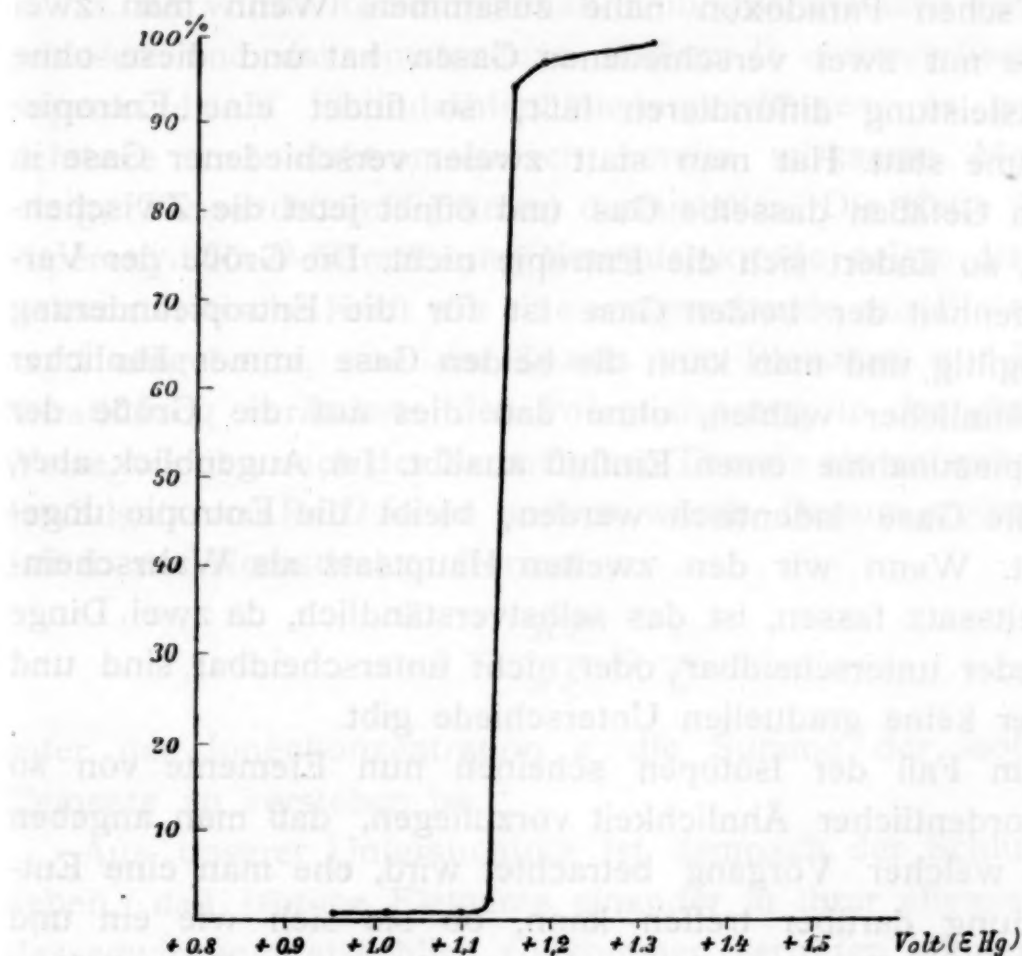


Fig. 4.

Abscheidung des Th B-Superoxyds aus bleihaltiger Lösung. Die Lösung ist 10^{-12} normal an Th-B und $1/10000$ normal an HNO_3 . Gesamtnormalität an Bleiisotopen 10^{-5} .

müssen wir auf Grund unserer Versuche dagegen verneinen; wir haben eine völlige Vertretbarkeit im elektrochemischen Verhalten gefunden, das ja besonders anschaulich die Betätigung der chemischen Individualität erkennen läßt. Es ließ sich die vollständige Gleichwertigkeit isotoper Elemente nachweisen, woraus man schließen muß, daß das Massenwirkungsgesetz (vgl. Absatz 2) tatsächlich zu schreiben ist.

$$\frac{[\Sigma \text{ Isotope } A]^{n_1} [\Sigma \text{ Isotope } B]^{n_2} \dots}{[\Sigma \text{ Isotope } A']^{n'_1} [\Sigma \text{ Isotope } B']^{n'_2} \dots} = K$$

Es scheint demnach, daß Isotopen bei chemischen Prozessen einander vertreten können und die Frage, wieweit diese Vertretbarkeit geht, ist auch vom thermodynamischen Standpunkt aus interessant. Sie hängt mit dem sogenannten Gibbs'schen Paradoxon nahe zusammen. Wenn man zwei Gefäße mit zwei verschiedenen Gasen hat und diese ohne Arbeitsleistung diffundieren läßt, so findet eine Entropiezunahme statt. Hat man statt zweier verschiedener Gase in beiden Gefäßen dasselbe Gas und öffnet jetzt die Zwischenwand, so ändert sich die Entropie nicht. Die Größe der Verschiedenheit der beiden Gase ist für die Entropieänderung gleichgültig und man kann die beiden Gase immer ähnlicher und ähnlicher wählen, ohne daß dies auf die Größe der Entropiezunahme einen Einfluß ausübt. Im Augenblick aber, wo die Gase identisch werden, bleibt die Entropie ungeändert. Wenn wir den zweiten Hauptsatz als Wahrscheinlichkeitssatz fassen, ist das selbstverständlich, da zwei Dinge entweder unterscheidbar oder nicht unterscheidbar sind und es hier keine graduellen Unterschiede gibt.

Im Fall der Isotopen scheinen nun Elemente von so außerordentlicher Ähnlichkeit vorzuliegen, daß man angeben muß, welcher Vorgang betrachtet wird, ehe man eine Entscheidung darüber treffen kann, ob sie sich wie ein und derselbe Stoff oder wie zwei verschiedene Stoffe verhalten.

Zusammenfassung.

Es wurden Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob isotope Elemente einander chemisch völlig vertreten können. Zu diesem Zwecke wurden folgende elektrochemische Methoden angewendet.

1. Es wurde die elektrolytische Abscheidung von Radium *E* mit und ohne Zusatz von Wismut untersucht und festgestellt, daß die Zersetzungsspannung durch Zusatz von Bi in dem Sinn und um den Betrag verschoben wird, wie es nach der Nernst'schen Theorie bei Zusatz des gleichen (Ra *E*) Ions zu

erwarten wäre. Dasselbe Ergebnis lieferte eine Untersuchung der Abscheidung von Thorium *B* mit und ohne Bleizusatz.

2. Es wurde gezeigt, daß die Abscheidung der minimalen Mengen von Radioelementen, die sich unterhalb der Zersetzungsspannung niederschlagen, durch die Anwesenheit der Isotopen verhindert wird, was sich gleichfalls am besten durch Vertretbarkeit erklären läßt.

3. Es wurde Radiumemanation in Quarzgefäßen zerfallen gelassen und das entstandene Radium *D* elektrolytisch als Superoxyd auf Platindrähten niedergeschlagen; es gelang, sichtbare und elektromotorisch bereits wirksame Mengen (einige Tausendstelmilligramm) darzustellen. Die Kette Ra *D*-Superoxyd|Ra *D*-Nitratlösung|Normalelektrode zeigte dieselbe elektromotorische Kraft wie eine entsprechende, aus Bleisuperoxyd aufgebaute, und der Zusatz von Bleiionen zur Ra *D*-Nitratlösung veränderte den Potentialsprung in der gleichen Weise, wie ihn nach der Nernst'schen Theorie ein entsprechender Zusatz von Ra *D*-Ionen ändern würde. Daraus ergibt sich daß in der Nernst'schen Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{C}$$

unter der Ionenkonzentration *c* die Summe der isotopen Elemente zu verstehen ist.

Aus unserer Untersuchung ist demnach der Schluß zu ziehen, daß isotope Elemente einander in ihrer chemischen Massenwirkung tatsächlich vollkommen vertreten können.

warten wäre. Dasselbe Ergebnis ließe eine Untersuchung
Abscheidung von Thorium B mit und ohne Bleisatz
2. Es wurde gezeigt, daß die Abscheidung der minimalen
engen von Radioelementen, die sich unterhalb der Zer-
streuungsspannung niederschlagen, durch die Anwesenheit der
engen verändert wird, was sich gleichfalls am Beobach-
ten der Verteilbarkeit erklären läßt.
3. Es wurde Radioelementen in Quarzgefäßen zerfallen
lassen und das entstandene Radium D elektrophoretisch als
peroxyd auf Platinblech abdeponiert; es gelang
einem und elektrophoretisch bereits wirksame Mengen
ungefähr (Trennungsfähigkeit) darzustellen. Die Röntgen-
peroxyd des D-Nitratlösung (Normaldruck) zeigte dieselbe
elektronenoptische Kraft wie eine entsprechende aus Bleisatz-
abgegebenen, und der Zusatz von Bleisatz zur Radium-
lösung veränderte den Zerfallseffekt in der gleichen
Weise, wie ihn nach der Neutronschen Theorie ein entsprechender
Zusatz von Radium B-Ionen bewirken würde. Daraus ergibt sich
in der Neutronschen Theorie $\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 \frac{N}{N_0}$ wobei
wobei λ_0 die Zerfallskonstante für Radium B-Ionen ist
und λ_1 die für Radium B-Ionen ist.
4. Die Zerfallskonstante λ der Summe der Isotopen
zu verstehen ist.
Aus unserer Untersuchung ist demnach der Schluss zu
ziehen, daß Isotope Elemente einander in ihrer chemischen
Verhaltensweise tatsächlich vollkommen vertreten können.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden in einem kleinen, aus Eisenblech
hergestellten Zylinder, der mit einer dicken Schicht
von Paraffin ausgekleidet war, durchgeführt. Die
Temperatur wurde durch einen in den Zylinder
eingetauchten Thermometer überwacht. Die
Zerfallskonstante wurde durch Messung der
Zerfallsgeschwindigkeit bestimmt. Die
Zerfallskonstante wurde durch Messung der
Zerfallsgeschwindigkeit bestimmt.

Dibromdinitromethan als Nebenprodukt bei der Darstellung von Acrylsäureester

von

Ernst Philippi und Emil Spenner.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1914.)

Der verhältnismäßig beste Weg zu dem so schwer zugänglichen Acrylsäureester scheint uns noch immer der bereits vor mehr als vierzig Jahren von Tollens¹ und seinen Mitarbeitern betretene zu sein. Derselbe geht vom Allylalkohol aus — man kann ganz gut das technische Produkt dazu verwenden — und führt über den Dibrompropylalkohol, die Dibrompropionsäure und deren Ester zum Acrylsäureester. Wenn auch dieser Weg ziemlich lange ist, so sind doch die Ausbeuten mit Ausnahme der letzten Reaktion recht befriedigend.

Bereits Münder und Tollens beobachteten bei der Ausarbeitung dieser Synthese, daß bei der Oxydation des Dibrompropylalkohols zur Dibrompropionsäure, die sie mittels Salpetersäure bewerkstelligten, mit der Salpetersäure noch ein schweres, dunkelgefärbtes Öl von durchdringendem Geruch überging. Die genannten Forscher untersuchten dasselbe näher und kamen auf Grund der Eigenschaften und Analyse zu dem Schlusse, daß es Allyltribromür sei.

Auch wir beobachteten das Auftreten dieses Öles, dessen Menge schwankend, aber bei allen Versuchen recht beträchtlich

¹ Tollens, Münder, Caspary, Annalen, 167, 222, 224, 247 (1873).

war, so daß man etwa 10% des Gewichtes vom verarbeiteten Dibrompropylalkohol davon erhält. Wir konnten jedoch zeigen, daß es sich hier keineswegs um Allyltribromür handelt, sondern um das recht gut bekannte Dibromdinitromethan. Hierfür sprechen nicht nur die Erstarrungstemperatur, der Siedepunkt, den wir bei 17 mm bei 75 bis 78° fanden und die Bildung eines schwerlöslichen Ammoniaksalzes, sondern den sicheren Beweis lieferte die Elementaranalyse, bei der Wasserstoff vollkommen fehlte.

I. 13.28 mg: 2.37 mg CO₂; 0.0 mg H₂O.

II. 3.035 mg: 0.287 cm³ N (740 mm, 23°).

III. 0.3376 g gaben nach Carius 0.4738 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für CO ₄ N ₂ Br ₂
	I	II	III	
C	4.86	—	—	4.55
H	0	—	—	0
N	—	10.62	—	10.62
Br	—	—	59.71	60.59

Woher dieses Dibromdinitromethan stammt, können wir ebensowenig angeben, wie es Münder und Tollens für ihr vermeintliches Allyltribromür konnten. Wir erhielten dasselbe jedoch in allen Fällen bei der Oxydation des Dibrompropylalkohols. Am geringsten war die Menge desselben, als wir den Vorlauf des Dibrompropylalkohols [Kp. bis 120° (30 mm)] oxydierten, doch war auch hier die Ausbeute an Dibrompropionsäure sehr gering. Wir erblicken auch im Dibromdinitromethan jene Verunreinigung, die schon von Münder und Tollens beobachtet wurde und die den durchdringenden Geruch unreiner Dibrompropionsäure sowie die ätzende Wirkung derselben auf die Haut bedingt.

Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak und Harnstoff auf Ester ungesättigter Säuren

(III. Mitteilung)

von

Ernst Philippi und Emil Spenner.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1914.)

Das Ziel unserer Untersuchungen war, einiges Licht in das Verhalten ungesättigter Ester gegen Ammoniak und Harnstoff zu bringen, was deshalb wünschenswert erschien, weil gerade auf diesem Gebiete bisher noch verhältnismäßig wenig gearbeitet wurde. So gründlich auch die Anlagerung von Wasserstoff, Halogen, Blausäure, Ester usw. an Doppelbindungen studiert wurde — ich möchte hier nur die Namen von Wunderlich, Wislicenus, Michael, Thiele, Erlenmeyer junior, Vorländer, Posner, Hinrichsen, Henrich nennen — so spärlich sind die Angaben über die Addition von Ammoniak an Ester mit Doppelbindungen; über die Addition von Harnstoff berichtet unseres Wissens nur eine einzige Arbeit, nämlich die Synthese von Hydrourazilen von E. Fischer und Röder,¹ die bei der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Zimtsäure durchgeführt wurde. Hinsichtlich der Anlagerung von Ammoniak oder Harnstoff an eine dreifache Bindung konnten wir überhaupt nichts in der Literatur finden.

¹ Berl. Ber., 34, 3754 (1901).

Nun scheint uns gerade das Studium der Einwirkung von Ammoniak auf ungesättigte Ester von Interesse zu sein, und zwar deshalb, weil hier eigentlich zwei Reaktionen miteinander wetteifern, nämlich einerseits die Anlagerung an die mehrfache Bindung und andererseits die Amidierung der Estergruppe. Es erheben sich also von selbst die Fragen, ob diese beiden Reaktionen gleichzeitig voneinander verlaufen oder ob eine der beiden bevorzugt erscheint und ob die Stellung der Doppelbindung einen Einfluß besitzt.

Überdies war es auch schon im voraus wahrscheinlich, daß auch die an der doppelten Kohlenstoffbindung bereits vorhandenen Atomgruppen einen Einfluß auf das Eintreten, beziehungsweise Ausbleiben der Anlagerung ausüben würden.

Obwohl wir uns dessen bewußt sind, daß das bisher bekannte und von uns neu aufgebrachte Tatsachenmaterial noch recht lückenhaft ist und uns überdies die Ausführung einiger beabsichtigter Reaktionen nicht gelang, so glauben wir doch schon jetzt einige Regeln über die hier obwaltenden Verhältnisse aufstellen zu können, die gegebenenfalls den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf Ester mit doppelter Kohlenstoffbindung voraussagen sollen. Wir möchten dieselben etwa in folgenden Sätzen zusammenfassen:

I. Die Addition findet im allgemeinen leicht statt, und zwar in allen bisher bekannten Fällen derart, daß die Aminogruppe an das der Carbäthoxylgruppe entferntere Kohlenstoffatom tritt.

Behindert scheint die Addition durch das Vorhandensein von sauren (negativierenden) Gruppen sowie Phenylkernen, ganz aufgehoben wird dieselbe durch eine an dem betreffenden Kohlenstoffatom bereits vorhandene gleichartige (Amino- oder Harnstoff-)Gruppe.

II. Die Amidbildung aus der Estergruppe wird durch eine zu derselben in α - β -Stellung befindliche Doppelbindung verhindert, beziehungsweise findet dieselbe, wenn überhaupt, erst nach vorangegangener Anlagerung an die Doppelbindung statt.

Ad I. Über einige hierher gehörige Beobachtungen sowie bekannte Literaturangaben hat der eine von uns bereits früher berichtet,¹ im Verlauf dieser Arbeit wurden die Äthylester der Acrylsäure, Crotonsäure, Uraminocrotonsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Zimtsäure, β (?) - Amino zimtsäure und Diphenylitaconsäure untersucht. Bei dem Acryl-, Croton- und Uraminocrotonsäureester findet die Anlagerung von Ammoniak an die Doppelbindung in glatter Weise derartig statt, daß die entsprechenden β -Aminosäuren entstehen; weniger leicht vollzieht sich die Addition von Harnstoff. Letztere führt beim Acrylsäure- und Crotonsäureester zum Dihydrourazil, beziehungsweise Dihydromethylurazil; es findet also gleichzeitig Abspaltung der Äthoxylgruppe und Ringschluß statt und das Endergebnis ist dasselbe, wie wenn man statt von den Estern von den freien Säuren ausgeht. Die Einwirkung von Harnstoff auf Uramidocrotonsäureester bildet ein Gegenstück zu der bereits in einer der obenwähnten Abhandlungen beschriebenen Einwirkung von Ammoniak auf Aminocrotonsäureester.² Hier kann nämlich, vermutlich deshalb, weil die β -Stellung bereits von einem Harnstoffrest besetzt ist, keine Harnstoffaddition stattfinden, bei Erhöhung der Temperatur auf etwa 150° tritt aber Zerfall des Harnstoffes und Anlagerung des daraus gebildeten Ammoniaks ein und es entsteht β -Amino- β -Uraminobuttersäureester.

Beim Itacon- und Citraconsäureester konnten wir ebenfalls Ammoniak an die Doppelbindung addieren, doch konnten wir nicht die Stellung der eingetretenen NH_2 -Gruppe bestimmen. Auch ließen die Ausbeuten viel zu wünschen übrig. Es scheint sich eben hier der Umstand in verzögernder Weise geltend zu machen, daß sich in der Nähe der Doppelbindung zwei Carbäthoxylgruppen befinden. Wir möchten hier daran erinnern, daß die Addition von Ammoniak an den Dicarbintetracarbonsäureester, bei dem vier solche Gruppen die Doppelbindung umgeben, ebenfalls nur langsam und in keineswegs theoretischer Ausbeute vor sich ging.

¹ Philippi und Uhl, Monatshefte für Chemie, 34, 101 (1913); Philippi, Monatshefte für Chemie, 34, 559 (1913).

² Monatshefte für Chemie, 34, 559 (1913).

Ganz versagte die Anlagerung von Ammoniak oder Harnstoff aber beim Zimtsäureester, β -Aminozimtsäureester und Diphenylitaconsäureester und gelang es uns bei diesen drei Substanzen unter den verschiedensten Bedingungen niemals, auch nur die geringste Spur eines Additionsproduktes zu erhalten.

Ad II. Was die Behauptung anlangt, daß eine in α - β -Stellung zur Carbäthoxylgruppe befindliche Doppelbindung die Amidbildung derselben aufhebt, so finden sich bereits in der Literatur einige Beispiele hierfür, denen wir unsere eigenen Beobachtungen anfügen möchten. Daß Fumarsäurediäthylester Ammoniak addiert, ohne daß die Estergruppen amidiert werden,¹ ist bereits lange bekannt; ebenso verhält es sich beim Acrylsäureester.² Hierher gehört auch die Beobachtung Hinrichsen's,³ daß die Estergruppen bei der Cinnamenylacryl- und Cinnamylidenmalonsäure nicht amidiert werden. Ebenso ist der Dicarbintetracarbonsäureester zu erwähnen, bei dem nachgewiesen wurde, daß die Amidierung erst nach der Anlagerung an die Doppelbindung eintritt. Fügt man hierzu noch unsere Erfahrungen am Croton-, Aminocroton- und Uraminocrotonsäureester sowie beim Zimtsäure-, Amino- zimtsäure- und Diphenylitaconsäureester, wobei in allen Fällen, trotz teilweise recht energischer Einwirkung von Ammoniak, nicht die geringste Spur eines Amides beobachtet wurde, so muß man wohl zugeben, daß es sich hier um eine experimentell ziemlich begründete Regel handelt. Beim Citraconsäureester erhielten wir den größten Teil des Esters unverändert zurück (die Einwirkung des Ammoniaks verläuft hier offenbar deshalb sehr langsam, weil wir, um Umlagerung zu vermeiden, bei Zimmertemperatur arbeiteten); nur etwa 10 bis 15% lagerten Ammoniak an die Doppelbindung an und außerdem konnten wir eine sehr geringe Menge (etwa 3%) Citraconsäureamid isolieren. Das Auftreten von so geringen Spuren Amid, selbst im Vergleich zum Additions-

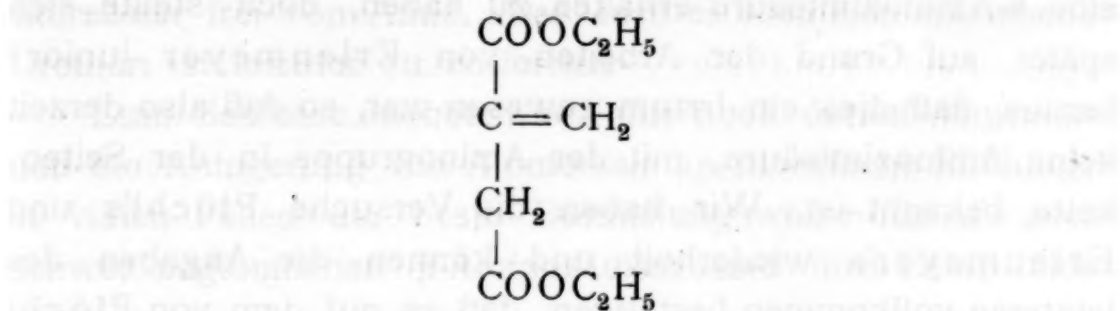
¹ Gazz. chim., 17, 227.

² Wender, Gazz. chim., 19, 437 (1889).

³ Ann., 336, 203 (1904).

produkt, kann wohl schwerlich als Gegenbeweis für unsere Regel angewendet werden.

Beim Itaconsäureester trafen wir leider auf experimentell so schwierige Verhältnisse, daß wir auf die Klarlegung des Reaktionsverlaufes verzichten mußten. Und doch wäre gerade dieses Beispiel für unsere Untersuchungen von größtem Interesse gewesen. Ist doch im Itaconsäureester



die Doppelbindung so gelagert, daß sie sich zur einen Carbäthoxylgruppe in α - β -Stellung, zur anderen aber in β - γ -Stellung befindet. Es wäre also hier zu erwarten, daß die eine Estergruppe der Amidierung widerstände, während dies bei der anderen vielleicht nicht der Fall sein müßte. Tatsächlich erhielten wir ein Gemisch, dessen Trennung und Reindarstellung der Bestandteile uns nicht möglich war, das wir aber nach Eigenschaften und orientierenden Elementaranalysen der Hauptsache nach aus dem Halbamid eines Methylaminobornsteinsäureesters bestehend erachten. Außerdem scheinen auch geringe Mengen von Itaconsäureamid hierbei zu entstehen. Jedenfalls wäre eine Wiederholung dieses Versuches mit größeren Substanzmengen von Interesse.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen zogen wir auch einen Ester mit dreifacher Bindung, nämlich den Phenylpropriolsäureester, in den Kreis unseres Studiums. Hierbei machten wir die merkwürdige Entdeckung, daß die Einwirkung von Ammoniak auf diese Substanz grundverschieden verläuft, je nachdem man bei Zimmertemperatur oder in der Hitze arbeitet. Bei Zimmertemperatur entsteht nämlich in sehr guter Ausbeute das Phenylpropriolsäureamid und tritt keine Anlagerung an die dreifache Bindung ein, bei etwa 100° verläuft aber die Reaktion derart, daß zum allergrößten Teil eine Molekel Ammoniak sich an die

dreifache Bindung anlagert und daß daher, da nun eine Doppelbindung in α - β -Stellung zum Carbäthoxyl vorhanden ist, es zu keiner Amidierung der Estergruppe mehr kommt. Man erhält auf diese Art Aminozimtsäureester. Ein Stellungsbeweis für die Aminogruppe, die man nach Analogieschluß als in β -Stellung zum Carbäthoxyl annehmen muß, gelang uns in keiner Weise. Bereits Plöchl¹ berichtete seinerzeit, eine α -Aminozimtsäure erhalten zu haben, doch stellte sich später auf Grund der Arbeiten von Erlenmeyer junior² heraus, daß dies ein Irrtum gewesen war, so daß also derzeit keine Aminozimtsäure, mit der Aminogruppe in der Seitenkette, bekannt ist. Wir haben die Versuche Plöchl's und Erlenmeyer's wiederholt und können die Angaben des letzteren vollkommen bestätigen, daß es auf dem von Plöchl eingeschlagenen Wege unmöglich ist, zu einer in der Seitenkette substituierten Aminozimtsäure zu gelangen. Unser Produkt ist nämlich gegen Säuren äußerst empfindlich und wird hierbei sofort die Aminogruppe herausgespalten, ohne daß es uns gelang, aus den Spaltungsprodukten Schlüsse auf die Stellung derselben zu ziehen. Auch die Reduktion in neutraler Lösung versagte und ebensowenig lieferte die Einwirkung von salpetriger Säure, bei der Phenylpropriolsäureester und Benzoesäure entstanden, einen zwingenden Struktur-beweis für α - oder β -Stellung der Aminogruppe. Immerhin scheint uns aber das Auftreten von Benzoesäure ebenfalls ein Argument zugunsten der β -Stellung zu sein, da aus α -Aminozimtsäure wohl auch Phenylelessigsäure entstanden wäre. Harnstoff an die dreifache Bindung von Phenylpropriolsäure anzulagern, gelang uns nicht, doch führte dieser vergebliche Versuch zu einer verbesserten Reindarstellung des Aminozimtsäureesters. Da nämlich selbst in der kurzen Zeit, die man benötigt, um das Einschmelzrohr zur Darstellung des Aminozimtsäureesters aus Phenylpropriolsäureester und alkoholischem Ammoniak zu schließen und über 100° anzuheizen, schon eine geringe Menge Phenylpropriol-

¹ Plöchl, Berl. Ber., 17, 1620 (1884).

² Erlenmeyer, Ann., 275, 3 (1893).

säureamid in der Kälte gebildet wird, das dann das Reaktionsprodukt verunreinigt und schwer davon zu trennen ist, so fährt man besser, wenn man zur Darstellung des Amino-*zimtsäureesters* statt des alkoholischen Ammoniaks eine Lösung von Harnstoff verwendet und auf zirka 150° erhitzt. Hierbei wird erst bei höherer Temperatur Ammoniak aus dem Harnstoff gebildet und man erhält den Amino-*zimtsäureester* frei von Amid. Das hierbei ebenfalls entstehende Urethan ist leichter zu entfernen.

Zum Schlusse möchten wir nur noch darauf hinweisen, daß die Anlagerung von Ammoniak an mehrfache Bindungen in vielen Fällen die beste Darstellungsweise für die sonst schwer zugänglichen β -Aminosäuren und ihre Ester bilden dürfte.

Experimentelles.

Acrylsäureester und Harnstoff.

3.5 g Acrylsäureester und 2.5 g Harnstoff wurden in alkoholischer Lösung zwölf Stunden auf 140° erhitzt. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und abgesaugt. Nach dem Auswaschen mit Wasser hinterblieben etwa 0.3 g Dihydrourazil vom Schmelzpunkt 276°, während E. Fischer und Röder für ihr Produkt 274° angeben. Die Ausbeute war also bei uns noch schlechter als bei den genannten Autoren, die 1 g Hydro-urazil aus 5 g Acrylsäure erhalten hatten.

2.870 mg Substanz gaben 0.623 cm³ N (748 mm, 21°).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₆ N ₂ O ₂
N	24.80	24.58

Crotonsäureäthylester und Ammoniak.

3 g Crotonsäureester (Kahlbaum) und 10 cm³ konzentriertes absolut alkoholisches Ammoniak wurden sieben

Stunden lang auf 105 bis 110° erhitzt. Nach zweimaliger Vakuumdestillation wurden 2.5 g (75 % der Theorie) reiner β -Aminobuttersäureester vom Siedepunkt 60 bis 61° (14 mm) erhalten. Unseres Erachtens ist dies die beste und ergiebigste Darstellungsweise für diese Substanz.

I. 5.300 mg : 10.695 mg CO₂; 4.795 mg H₂O.

II. 4.440 mg : 0.415 cm³ N (746 mm, 23°).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₆ H ₁₃ O ₂ N
	I	II	
C	55.04	—	54.92
H	10.12	—	10.01
N	—	10.58	10.69

Crotonsäureester und Harnstoff.

6.5 g Crotonsäureester, 6.5 g Harnstoff und 20 cm³ absoluter Alkohol wurden zehn Stunden auf zirka 150° erhitzt. Ein Teil des Reaktionsproduktes war krystallinisch erstarrt. Von diesem wurde abgesaugt, der überschüssige Harnstoff mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol blieben 3.2 g Dihydromethylurazil vom Schmelzpunkt 218 bis 220° (219°).

I. 3.860 mg : 6.650 mg CO₂; 2.11 mg H₂O.

II. 2.210 mg : 0.428 cm³ N (747 mm, 25°).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₅ H ₈ O ₂ N ₂
	I	II	
C	46.98	—	46.88
H	6.11	—	6.30
N	—	21.89	21.87

Uraminocrotonsäureester und Harnstoff.

Der Uraminocrotonsäureester wurde nach der Angabe von Behrendt¹ aus Acetessigester und Harnstoff dargestellt. F. P. 164°, Ausbeute: 50 % der Theorie.

¹ Ann., 229, 1 (1885).

3 Teile Uraminocrotonsäureester und 1 Teil Harnstoff wurden in alkoholischer Lösung mehrere Stunden auf zirka 150° erhitzt. Das nach Verdunstung des Alkohols und Waschen mit wenig Wasser hinterbleibende Produkt wurde aus Essigester umkrystallisiert, bis es den Schmelzpunkt 130 bis 131° zeigte. Es erwies sich als β -Amino- β -Uraminobuttersäureester; die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 30% der Theorie, eine Verbesserung derselben ließ sich auch nicht durch Weglassen des Alkohols erzielen, da sich dann zwei nicht mischbare Schichten bilden. Man ersieht aus dieser Reaktion deutlich, daß sich der Harnstoffrest an ein Kohlenstoffatom, das bereits einen solchen trägt, nicht anlagern läßt, sondern daß sich vielmehr das durch Spaltung des Harnstoffes entstehende Ammoniak an die Doppelbindung anlagert.

I. 6.619 mg: 10.75 mg CO₂; 4.62 mg H₂O.

II. 2.830 mg: 0.555 cm³ N (746 mm, 22°).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{15}N_3O_3$
	I	II	
C.....	44.29	—	44.43
H.....	7.81	—	7.92
N.....	—	22.28	22.23

Itaconsäurediäthylester und Ammoniak.

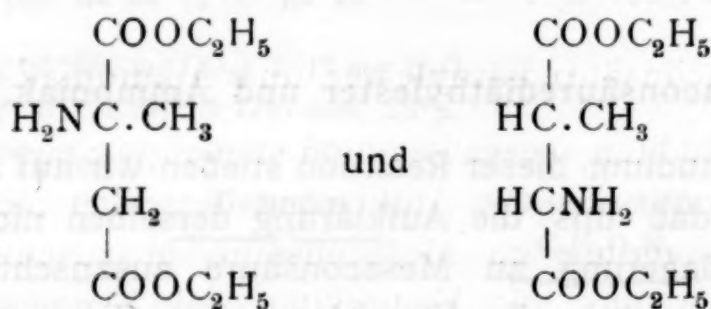
Beim Studium dieser Reaktion stießen wir auf Schwierigkeiten, so daß uns die Aufklärung derselben nicht gelang. Um die Umlagerung zu Mesaconsäure auszuschließen, entschlossen wir uns, die Einwirkung bei Zimmertemperatur vorzunehmen und ließen — um nur ein Zahlenbeispiel zu bringen — 10 g Itaconsäureester mit etwa 2 cm³ reinem verflüssigten Ammoniak im Einschlußrohr sechs Tage stehen. Es hinterblieb nach dem Verdunsten des Ammoniaks im Exsikkator über Schwefelsäure ein zähflüssiges, äußerst hygroskopisches Produkt, dessen Zerlegung und Reindarstellung der Bestandteile uns nicht gelang. Durch Waschen mit Wasser konnten wir kleine Mengen einer Substanz abscheiden, die den Schmelzpunkt 192°, der für das Itacon-

säureamid angegeben ist, zeigte; doch ist dasselbe keinesfalls das Hauptprodukt.

Eine orientierende Analyse des Rohproduktes ergab uns Werte, die im Kohlenstoff und Stickstoff annähernd auf das Halbamid einer Aminosäure stimmen, wobei aber der Wasserstoffgehalt zu niedrig gefunden wurde. Auch nach Eigenschaften des Produktes zu urteilen, glauben wir, ein Gemenge vor uns gehabt zu haben, das nur zum kleinen Teile aus Amid, zum größeren aber aus dem Halbamid der Aminosäure und vielleicht auch noch aus unverändertem Ester bestanden hat.

Citraconsäurediäthylester und Ammoniak.

10 g Citraconsäurediäthylester wurden mit etwa 3 cm³ reinem, verflüssigtem Ammoniak 1½ Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und hierauf der Vakuumdestillation unterworfen. Dabei gingen bei 111° (10 mm) 7·3 g unveränderter Ester über, bei 113 bis 140° noch Ester mit stickstoffhaltiger Substanz und bei 225° (10 mm) etwa 0·5 g reiner Aminosäureester. Derselbe erwies sich als Aminomethylbernsteinsäureester, wobei wir aber zwischen den Formeln



nicht entscheiden können.

I. 5·625 mg : 10·98 mg CO₂; 4·35 mg H₂O.

II. 4·593 mg : 0·273 cm³ N (753 mm, 24°).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₉ H ₁₇ O ₄ N
C	53·24	—	53·15
H	8·65	—	8·44
N	—	6·77	6·90

Der Versuch, durch sechstägige Einwirkung von Ammoniak eine vollständigere Umsetzung zu bewirken, lieferte eine nur wenig bessere Ausbeute an Aminomethylbernsteinsäureester. Hierbei entstand aber auch in ganz geringer Menge Citraconsäureamid, das durch Verhalten im Schmelzpunktröhrchen (bei 184° Bräunung, Schmelzen bei etwa 187°) und Analyse als solches erkannt wurde.

$2.474 \text{ mg} : 0.470 \text{ cm}^3 \text{ N (750 mm, } 19^{\circ}\text{)}.$

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$
N	21.92	21.88

Zimtsäureäthylester und Ammoniak.

Beim Zimtsäureester gelang es auf keine Weise, ein stickstoffhaltiges Produkt, sei es durch Anlagerung von Ammoniak an die Doppelbindung, sei es durch Amidierung zu erzielen. Sowohl mehrstündiges Erhitzen mit konzentriertem alkoholischen Ammoniak auf 180° als auch wochenlanges Stehen bei Zimmertemperatur mit verflüssigtem Ammoniak ohne Lösungsmittel waren erfolglos: stets wurde der Zimtsäureester unverändert wiedergewonnen.

Genau so erfolglos blieben die Versuche, Harnstoff an Zimtsäureester zu addieren.

Diphenylitaconsäurediäthylester und Ammoniak

reagierten ebensowenig miteinander und machte sich auch hier die Behinderung durch den Phenylkern geltend. Die höchste von uns angewandte Temperatur war 125° (fünf Stunden) und wurde auch hierbei das unveränderte Ausgangsmaterial stickstofffrei und mit gleichem Schmelzpunkt (44°) zurückerhalten.

Phenylpropriolsäureester und Ammoniak.

Was die Darstellung der Phenylpropriolsäure betrifft, so standen uns hauptsächlich zwei Methoden, nämlich die von

Michael¹ und von Perkin² zu Gebote, die wir beide versuchten. Wenn Michael angibt, daß man nach der älteren, Perkin'schen Methode kein reines, sondern ein stark halogenhaltiges Produkt erhält, so müssen wir nach unseren Erfahrungen das Gegenteil behaupten. Wir halten es daher nicht für überflüssig, hier kurz die Daten anzugeben, wie wir nach dem Perkin'schen Verfahren in guter Ausbeute reinste Phenylpropriolsäure erhielten: der Zimtsäureester wurde in wenig Äther gelöst und unter Kühlung allmählich die berechnete Menge Brom zutropfen gelassen. Nach dem Abdampfen des Äthers in vacuo wurde das Zimtsäureesterdibromid auf Ton abgepreßt. Das so gewonnene Bromadditionsprodukt wird in konzentrierte alkoholische Kalilauge (3·5 Mol) eingetragen und etwa sechs Stunden am Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand in warmem Wasser gelöst und filtriert. Beim Ansäuern fällt die Phenylpropriolsäure zuerst ölig aus, erstarrt aber bald krystallinisch. Nach dem Waschen mit Wasser und nochmaligem Lösen in Soda und Ausfällen mit Säure ist dieselbe rein. Ausbeute etwa 60% der Theorie.

5·110 mg: 13·855 mg CO₂; 1·84 mg H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₆ O ₂
C	73·95	73·95
H	4·03	4·14

Die Veresterung wurde in gewohnter Weise mit Alkohol und Salzsäure ausgeführt und war die Ausbeute gleich dem Gewichte der angewandten Säure.

Die Einwirkung von konzentriertem alkoholischen Ammoniak bei Zimmertemperatur (14 Tage) lieferte mit 80 prozentiger Ausbeute Phenylpropriolsäureamid vom Schmelzpunkt 108°.

¹ Michael, Berl. Ber., 34, 3648 (1901).

² Perkin, Soc., 45, 172 (1884).

- I. 5.640 mg: 15.44 mg CO₂; 2.30 mg H₂O.
 II. 5.065 mg: 0.441 cm³ N (741 mm, 23°).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₉ H ₇ ON
C	74.66	—	74.48
H	4.56	—	4.82
N	—	9.79	9.66

Ganz anders verläuft die Reaktion, wenn man das alkoholische Ammoniak nicht bei Zimmertemperatur einwirken läßt, sondern gleich nach Verschließen des Einschmelzrohres auf etwa 105° erhitzt. Dann erhält man mit etwa 75 prozentiger Ausbeute das Ammoniakadditionsprodukt des Esters, dem nur ganz geringe Mengen von Amid beigemischt sind, das sich eben während des Verschließens des Einschmelzrohres bildet. Dieses Produkt, das wir als β -Aminozimtsäureester auffassen, stellt ein farbloses, manchmal schwach gelbgrünes Öl dar von charakteristischem Geruch, dessen Siedepunkte unter vermindertem Druck folgendermaßen lagen:

bei 9 mm	168°
» 10 »	169 bis 170°
» 14 »	172°
» 19 »	178°
» 26 »	193°

Trotzdem sich diese Siedepunkte bei wiederholtem Destillieren nicht merklich änderten, war das Produkt nicht ganz rein, sondern ließ die Analyse darauf schließen, daß noch stets geringe Mengen Amid beigemischt waren, die sich besonders im Kohlenstoffwert bemerkbar machten. Ein Versuch, den Aminoester über das Chloroplatinat zu reinigen, scheiterte an der Empfindlichkeit gegen Säuren und wurde hierbei nur Ammoniumchloroplatinat erhalten.

- I. 6.800 mg: 17.43 mg CO₂; 4.08 mg H₂O.
 II. 3.010 mg: 7.73 mg CO₂; 1.95 mg H₂O.
 III. 3.470 mg: 8.89 mg CO₂; 2.23 mg H₂O.
 IV. 7.110 mg: 18.25 mg CO₂; 4.30 mg H₂O.

V. 4.385 mg: 0.279 cm³ N (752 mm, 23°).VI. 4.560 mg: 0.309 cm³ N (751 mm, 27°).

In 100 Teilen:

	Gefunden						Berechnet für
	I	II	III	IV	V	VI	$C_{11}H_{13}O_2N$
C	69.91	70.04	69.87	70.01	—	—	69.11
H	6.72	7.25	7.20	6.77	—	—	6.86
N	—	—	—	—	7.26	7.61	7.34

Zur Bestimmung der Stellung der Aminogruppe versuchten wir dieselbe durch salpetrige Säure in die Hydroxylgruppe zu verwandeln. Beim Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in die alkoholische Lösung fiel Ammonnitrat aus, von dem abgesaugt wurde. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb ein Öl, das bei 14 mm bei 144° überging und bald teilweise erstarrte. Die feste Substanz wurde auf Ton gepreßt, aus Wasser umkrystallisiert und erwies sich nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Analyse als Benzoesäure.

3.070 mg: 7.76 mg CO₂; 1.36 mg H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_7H_6O_2$
C	68.94	68.85
H	4.96	5.07

Das nicht erstarrte Öl ging bei neuerlicher Destillation bei 14 mm bei 147° über und ergab bei einer orientierenden Analyse Werte, die auf Phenylpropiolsäureester hinwiesen. Diese Vermutung erwies sich auch als richtig, denn nach dem Verseifen mit Kalilauge erhielten wir Phenylpropiolsäure vom Schmelzpunkt 136°.

3.380 mg: 9.14 mg CO₂; 1.29 mg H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_9H_6O_2$
C	73.75	73.95
H	4.27	4.14

Phenylpropriolsäureester und Harnstoff.

10 g Phenylpropriolsäureester, 4 g Harnstoff und 30 cm^3 absoluter Alkohol wurden fünf Stunden auf 140° erhitzt. Der Alkohol wurde abdestilliert, der überschüssige Harnstoff durch Äther abgeschieden und dann unter vermindertem Druck destilliert. Bei 94° (12 mm) ging eine Substanz über, die bald erstarrte und sich nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Analyse als Urethan erwies. (Ausbeute 2.7 g.)

5.245 mg : 0.715 cm^3 N (755 mm, 23°).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$
N	15.62	15.73

Nach dem Abdestillieren des Urethans folgten bei 170° (10 mm) 7.8 g Aminozimtsäureester, was einer Ausbeute von 75% der Theorie entspricht. Es tritt also hier nicht Anlagerung von Harnstoff, sondern von Ammoniak ein und erwies sich das so erhaltene Produkt viel reiner als das bei der Einwirkung von Ammoniak erhaltene.

- I. 6.125 mg : 15.43 mg CO_2 ; 3.60 mg H_2O .
 II. 5.890 mg : 0.377 cm^3 N (753 mm, 23°).
 III. 0.2163 g : 0.2655 g AgJ (nach Zeisel).

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$
	I	II	III	
C	68.70	—	—	69.11
H	6.58	—	—	6.86
N	—	7.31	—	7.34
OC_2H_5 .	—	—	23.54	23.56